

621.3/5.6 С 1825839

Т 19

Б. М. ТАРЕЕВ, М. М. ЛЕРНЕР

ОКСИДНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ

• ЭНЕРГИЯ •

С 1825839



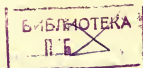
Б. М. ТАРЕЕВ, М. М. ЛЕРНЕР

62.315.6
Т 19

ОКСИДНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ

Издание второе, переработанное

28772



«ЭНЕРГИЯ» МОСКВА 1975

6П2.1.06

Т 19

УДК 621.315.616.9

С.1825839

Тареев Б. М. и Лернер М. М.

Т 19 Оксидная изоляция. Изд. 2-е, перераб. М., «Энергия», 1975.

208 с. с ил.

В книге описаны различные способы получения оксидной изоляции из алюминия, титале и многих других металлах, свойства этой изоляции и ее применения. Наряду с широко известными и изученными способами получения оксидной изоляции термическим и электрохимическим окислением металла приведены новые способы нанесения оксидных пленок в вакууме.

Оксидные диэлектрики весьма широко используются в производстве электролитических конденсаторов, в также для изоляции проводников в трансформаторах и других электротехнических изделиях. Новая и весьма широкая область применения оксидной изоляции — микроэлектроника.

Первое издание книги вышло в 1964 г.

Книга предназначена для широких кругов инженерно-технических работников электропромышленности, электронной промышленности и радиопромышленности, конструкторов электро- и радиоаппаратуры, научных работников, студентов электротехнических и радиотехнических специальностей.

Т 30308-242

051(01)-75

181-75



6П2.1.06

© Издательство «Энергия», 1975

Государственная
публичная библиотека
им. В.Г. Болдинского
г. Саратов

ПРЕДИСЛОВИЕ

В ряде отраслей современной электротехники и радиоэлектроники успешно используются вещества, по своей химической природе представляющие собой оксиды, т. е. кислородные соединения различных элементов — алюминия, кремния, тантала, титана, ниобия, магния, бериллия, циркония, железа и многих других. Эти вещества, а также более сложные соединения, в молекулу которых помимо кислорода входят два или более иных элементов, по характеру электропроводности и по измеренным в разных условиях удельным электрическим сопротивлениям чрезвычайно разнообразны. Они могут обладать свойствами диэлектриков, полупроводников и даже при весьма высоких температурах, например в конструкциях магнитогидродинамических генераторов, — проводниковых материалов. Некоторые оксиды обладают особыми свойствами при воздействии электромагнитного поля и могут использоваться как сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, активные материалы лазеров, магнитные материалы и т. п. Оксиды в чистом виде или с некоторыми добавками применяются в электротехнике и радиоэлектронике как монокристаллы, поликристаллические образования типа керамики, ситаллы, стекла и пр. для создания изделий, обладающих сравнительно большими геометрическими размерами во всех измерениях.

Весьма большое значение имеет применение диэлектрических оксидов в виде сравнительно тонкой пленки, которая тем или иным технологическим приемом наносится на поверхность подложки из твердого материала — полупроводника (например, для целей изоляций и пассивации микроэлектронных устройств) или же металла и механически прочно соединяется с ней. Пленки диэлектрических оксидов могут использоваться в целом ряде ныне весьма распространенных электрических конденсаторов, а также в микроэлектронике в приборах со структурами металл — диэлектрик — металл и металл — ди-

электрик — полупроводник; они используются также в виде электрической изоляции проводников в различных электротехнических аппаратах. Кроме того, такие пленки нередко служат антикоррозионной защитой поверхностей металлов, а также применяются для декоративных целей. Пленка оксида, нанесенная на поверхность металла с целью использования диэлектрических свойств этого оксида, в общем случае называется пленочной оксидной изоляцией или сокращенно оксидной изоляцией.

Большой интерес инженерно-технических и научных работников к вопросам оксидной изоляции вызвал появление как в нашей стране, так и за рубежом большого потока работ по этой тематике. Еще в 1934 г. одним из авторов настоящей книги была выпущена первая книга под названием «Оксидная изоляция» [Л. 1]. Спустя 30 лет, в 1964 г., появилось первое издание настоящей книги под таким же названием, заново составленное двумя ее авторами [Л. 2]. Теперь нами подготовлено к печати второе издание, существенно переработанное и дополненное новыми данными. Большой указатель литературы, составленный для настоящего издания, из-за ограниченности объема книги сокращен. Значительная библиография по оксидной изоляции за прошедшие годы приведена как в двух указанных выше книгах, так и в [Л. 3—11]. Текущая мировая литература по оксидной изоляции систематически отражается в издаваемом ВИНТИ Реферативном журнале.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность редактору книги В. А. Курочкину за внимательное редактирование и полезные советы.

Авторы будут признательны за замечания и пожелания по содержанию книги, которые просят присылать в адрес издательства: 113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, издательство «Энергия».

Авторы

Глава первая

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкая оксидная пленка может быть получена двумя группами методов: А — в результате химической или электрохимической реакции в поверхностном слое проводникового материала при соответствующей его обработке, Б — путем осаждения или напыления диэлектрика на поверхность изолируемого металла. В методах группы Б изолируемый металл не вступает в химическую реакцию с наносимым оксидным слоем. К методам группы А относятся термическое, электрохимическое и плазменное оксидирование, к методам группы Б — вакуумное испарение, реактивное катодное распыление, высокочастотное распыление, осаждение из газовой фазы, шоопирование.

1.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ

Все металлы, за исключением золота, в атмосфере кислорода термодинамически неустойчивы и стремятся образовать оксиды. При выяснении характера оксидирования различных металлов большое значение имеет объемный коэффициент оксидирования ξ , который показывает, во сколько раз увеличивается объем металла при его окислении

$$\xi = \frac{M\delta}{m A \Delta},$$

где A — атомная масса металла; m — число атомов металла, входящих в молекулу оксида; M — молекулярная масса оксида; δ — плотность металла; Δ — плотность оксида; например, для алюминия $A=26,96$; $\delta=2703$ кг/м³; для Al_2O_3 $m=2$; $M=101,91$; $\Delta=3200$ кг/м³; отсюда $\xi \approx 1,60$.

Если $\xi < 1$ (например, у натрия, калия, кальция и магния), то поверхностная оксидная пленка получается пористой и окисляющий агент будет свободно проникать сквозь нее дальше. Если же $\xi > 1$, например, у тяжелых металлов (медь, свинец, цинк и др.), а также у некоторых легких металлов (алюминий, бериллий, титан), то пленка будет сплошной, предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Толщина оксидной пленки и скорость окисления существенно зависят от температуры. При очень низких температурах движение катионов металла и анионов кислорода через пленку невозможно — получается только пленка химически адсорбированного кислорода. При низких температурах, включая комнатную, движение ионов через пленку возможно лишь под действием внутреннего электрического поля; рост пленки почти прекращается по достижении определенной толщины. С повышением температуры рост пленки происходит по параболическому закону и при очень высоких температурах пленка растет с постоянной скоростью.

Оксидные пленки на меди, железе и алюминии растут быстро при комнатной температуре до толщины порядка 2—4 нм. Термическое оксидирование чистого алюминия при температуре 425°C и выше приводит к образованию как аморфной, так и кристаллической оксидной пленки в модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аморфная пленка создается вследствие диффузии ионов алюминия через оксид. Кристаллическая пленка вырастает из зародышей цилиндрической формы, возникающих в аморфной пленке на границе оксид — металл за счет миграции ионов кислорода через оксидную пленку к поверхности металла. У аморфной пленки энергия активации около 225 Дж/моль, а у кристаллической — 80 Дж/моль. Легирование алюминия медью (до 1%) приводит к значительному улучшению диэлектрических характеристик кристаллической оксидной пленки, которая приближается по своим свойствам к аморфной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Л. 12].

Термическое оксидирование никеля при температуре $870 \pm 25^\circ\text{C}$ приводит к образованию монооксида никеля (NiO) зеленого цвета. Эта пленка обладает высокими диэлектрическими свойствами. Если оксидирование ведется при других температурах, образуются черный оксид Ni_2O_3 и нестабильный желтый оксид Ni_3O_4 со значительно худшими диэлектрическими свойствами. Термическое

оксидирование титана в атмосфере кислорода можно осуществить при 1000°C , причем для получения пленки с высокими диэлектрическими свойствами скорость повышения температуры должна быть в пределах $80\text{--}200\text{ К/мин}$, а скорость снижения порядка $80\text{--}100\text{ К/мин}$.

Оксидная пленка толщиной $1\text{--}10\text{ мкм}$ с высокими диэлектрическими характеристиками может быть образована на титановой, танталовой, циркониевой или алюминиевой проволоке при температуре $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$ в атмосфере кислорода при давлении $3990\text{--}6650\text{ Па}$. Время нагрева от 30 мин до 6 ч .

Оксидные пленки, образующиеся в результате соприкосновения поверхности металла с кислородом воздуха в нормальных условиях, называются естественными. Толщина естественного оксидного слоя на алюминии зависит от чистоты металла, условий его обработки и хранения и составляет от нескольких тысячных до нескольких десятых долей микрометра. Так, например, толщина естественного оксидного слоя на танталовой фольге, отмытой перед измерениями в горячем растворе хромпика, равна $2\text{--}3\text{ нм}$ [Л. 9].

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ

Если металл, покрытый оксидной пленкой, погрузить в качестве анода в электролит, не растворяющий металл и его оксид, то под действием электрического поля на многих металлах будет происходить рост пленки в результате миграции через нее ионов металла и кислорода [Л. 2].

Процесс образования оксидной пленки при электрохимическом оксидировании в электролитах, не растворяющих металла и оксид, часто называют формовкой.

У многих металлов оксидная пленка, образованная при формовке, обладает в электролите отчетливо выраженной односторонней проводимостью, т. е. вентильными свойствами: при анодном включении оксидированного металла сопротивление пленки в тысячи и даже десятки тысяч раз больше, чем при катодном. Такой же эффект наблюдается, если электролит заменить полупроводниковым слоем, например двуокисью марганца. Если же на поверхность оксида напылить металлический электрод, вентильный эффект сохраняется, но про-

является в сотни и тысячи раз слабее (о природе односторонней проводимости — см. § 2-18). Металлы, способные при формовке образовывать оксидные пленки, обладающие вентильными свойствами, называют вентильными металлами. К ним относятся Al, Ta, Nb, Zr, Ti, Bi, Sb, Mg, Zn, Cd, W, Sn, Fe, Ag, Hf, Be, Ge, Si, U. Пленка, образующаяся при формовке, плотная и тонкая, ее толщина пропорциональна формовочному напряжению.

Каждому вентильному металлу соответствует свой набор формовочных электролитов, не растворяющих металл и оксидную пленку. Например, алюминий формуется в водных или спиртовых растворах борной и лимонной кислот, буры, бората аммония, углекислого аммония. Тантал, ниобий и цирконий формуруются практически во всех водных электролитах, кроме плавиковой кислоты. Висмут формуется в водных растворах углекислого аммония, молибдата натрия, а сурьма — в водных растворах сернокислого натрия, углекислого аммония [Л. 9].

Основы теории процесса образования оксидных пленок заложены работами Mott [Л. 13]. Еще до него Verwey [Л. 14] получил соотношение, близкое к экспериментальному, положив, что скорость dh/dt роста толщины пленки определяется скоростью диффузии ионов металла через пленку; предполагалось также, что электрическое поле E не влияет на упаковку кристаллической решетки оксидной пленки. По Mott'у dh/dt определяется скоростью, с которой ион металла может пройти через потенциальный барьер шириной $2a$ и высотой $W_d + W_i$, расположенных между поверхностью металла и оксидной пленкой. Здесь W_d — разность между энергиями иона металла в двух положениях, W_i — дополнительная энергия активации, которая должна быть сообщена, чтобы вызвать движение иона металла в одном из направлений. Как только ионы попадают в оксидную пленку, они проходят через нее к поверхности электролита, увеличивая толщину оксидной пленки. При приложении к пленке поля E потенциальный барьер уменьшается на величину qaE по направлению поля (q — заряд иона металла). Таким образом, вероятность того, что ион металла сможет каждую секунду перейти в оксидную пленку, равна:

$$v \exp [-(W_d + W_i - qaE)/kT],$$

где ν — частота молекулярных колебаний (около 10^{12} Гц); k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

При больших E вероятность обратного перехода ионов металла ничтожно мала. Если N — число ионов, приходящихся на единицу поверхности, которые могут войти в оксидную пленку, а v — объем оксидной пленки, приходящийся на 1 ион, то скорость образования оксидной пленки равна:

$$\frac{dh}{dt} = N\nu v \exp \frac{-(W_d + W_i - qaE)}{kT}.$$

Аналогичное выражение может быть получено, если положить, что подвижными являются ионы кислорода и участком, определяющим dh/dt , является либо сама оксидная пленка, либо поверхность соприкосновения оксидной пленки с электролитом.

Приведенное выше выражение можно переписать в виде, аналогичном экспериментально установленной зависимости образующего оксидную пленку ионного тока I_i от напряженности поля E , действующего в пленке:

$$I_i = A \exp BE,$$

где A и B — постоянные. Однако, как показали более поздние эксперименты, коэффициент B не зависит от T , в то время как по Mott'у он должен быть пропорционален $1/T$.

Dewald [Л. 15] вычислил dh/dt , учитывая объемный заряд в оксидной пленке, и получил хорошее совпадение с опытом. Предпринимались и другие попытки теоретически описать процесс образования оксидной пленки. В настоящее время можно полагать, что участком, определяющим dh/dt , для большинства оксидных пленок является сама пленка, а не поверхность ее соприкосновения с металлом или электролитом.

Формовка может осуществляться различными способами: статическим, динамическим, на постоянном и переменном токах.

При статической формовке на образцы вентильного металла подается положительный потенциал относительно электролита. Статическая формовка может проходить при неизменной плотности тока, при неизменном напряжении и смешанным способом.

Статическая формовка на постоянном токе. Зависимость напряжения на электролитической ячейке от времени статической формовки при неизменной плотности тока приведена на рис. 1-1. По мере увеличения формовочного напряжения в электролите начинается искрение и скорость формовки уменьшается. Напряжение $U_{\text{и}}$, при котором происходит первый перегиб в зависимости $U=f(t)$, называется напряжением искрения. Напряжение $U_{\text{м}}$, при котором искрение становится столь интенсивным, что формовка прекращается, называется максимальным. Максимальное напряжение зависит от состава электролита и повышается по мере его

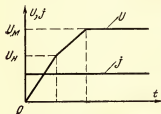


Рис. 1-1. Статическая формовка при неизменной плотности тока.

разбавления и увеличения удельного сопротивления. Наибольшее максимальное напряжение имеет место при формовке в дистиллированной воде (в частности, для алюминия оно достигает 1300—1500 В [Л. 16], для тантала — 700 В [Л. 17]).

Günterschulze и Betz [Л. 7] считали, что напряжение искрения определяется концентрацией ионов в электролите. Они обнаружили линейную зависимость напряжения искрения от логарифма удельного сопротивления электролита. Однако их эксперименты относились к водным электролитам и проводились при комнатной температуре и ниже. При этих температурах наблюдаются различные аномалии процесса формовки, такие как травление, образование пористой оксидной пленки и коррозия.

Burger и Wu [Л. 18] предприняли специальные меры подавления побочных реакций и для алюминия установили четкую линейную зависимость напряжения искрения $U_{\text{и}}$, В, от логарифма удельного сопротивления ρ , Ом·см, электролита в диапазоне температур от 65 до 95 °С: $U_{\text{и}} = 123 \lg \rho - 147$. Потенциал искрения танталовой фольги подчиняется той же зависимости, но прямая (в полулогарифмическом масштабе) смещена на 40 В вниз по сравнению с соответствующей прямой для алюминия. Потенциал искрения различных металлов располагается в следующем порядке: $\text{Al} > \text{Zr} > \text{Ta} > \text{Nb}$.

Искрение при формовке анодов Н. Е. Маркова и др. [Л. 19] количественно оценивали с помощью интенсивности искрения, т. е. числа искр, сосчитанных в единицу времени. Искры наблюдались при помощи осциллографа, для счета искр использовалось пересчетное устройство типа В-2. Интенсивность искрения у травленной фольги меньше, чем у гладкой, и снижается при подформовке фольги. С увеличением температуры электролита расширяется интервал между напряжением искрения и максимальным напряжением. Напряжение искрения падает при повышении температуры и особенно сильно при температурах выше 82 °С.

При статической формовке на постоянном токе при неизменном напряжении рост пленки вызывает постепенное уменьшение напряженности поля в ней. Это приводит к уменьшению ионного тока и скорости падения тока. В конечном счете скорость роста пленки становится столь малой, что толщина пленки практически может считаться достигшей своего предельного значения, хотя теоретически такой предельной толщины не существует. Можно считать, что при обычной для практики продолжительности процесса формовки толщина пленки ограничивается определенной «критической» величиной h_k , пропорциональной напряжению формовки $U_{\text{ф}}$:

$$h_k = m U_{\text{ф}}.$$

Коэффициент пропорциональности m для данного формирующегося металла, вообще говоря, зависит от состава формовочного электролита и от его температуры. По Van Geel и Schelen [Л. 20] для оксидированного алюминия в среднем может быть принято $m = 1,27$ нм/В. Другие авторы [Л. 21—23] дают близкие значения, порядка 1,3—1,4 нм/В. Для других формирующихся металлов коэффициент m имеет следующие значения: для тантала 1,5—1,6 нм/В, для ниобия 2,4—3 нм/В, для циркония 2,7 нм/В, для гафния 1,9 нм/В [Л. 24—26].

После достаточно длительной формовки при неизменном напряжении через пленку проходит остаточный ток или ток утечки, который имеет чисто электронный характер и зависит от концентрации дефектов в оксидной пленке. Весьма однородная и почти лишенная дефектов оксидная пленка на монокристалле обладает высоким удельным сопротивлением, достигающим до 10^{15} Ом·см [Л. 27].

При формовке неизменным напряжением можно легко определить время образования t_0 и время закрепления t_3 оксидной пленки, из которых складывается полное время формовки t_{ϕ} . Используя зависимость емкости от времени оксидирования, можно определить t_0 — оно отсчитывается от начала формовки до момента, когда емкость фольги достигнет заданного значения. Чем выше формовочное напряжение, тем быстрее при прочих равных условиях уменьшается емкость до заданного значения и тем меньше t_0 .

Время закрепления определяет качество оксидной пленки, т. е. уровень тока утечки, который она имеет при заданной емкости. Экспериментально t_3 можно определить по изменению с течением времени параметров конденсаторов, собранных из фольги с различными t_3 , но одинаковыми t_0 . Напряжение, при котором происходит закрепление оксидной пленки, существенно влияет на t_3 : чем выше напряжение закрепления по сравнению с напряжением, соответствующим заданной емкости (т. е. напряжением, при котором заданная емкость получается при t_{ϕ} , равном нескольким часам), тем меньше t_3 .

При смешанной формовке постоянным током зависимость тока и напряжения от времени приведена на рис. 1-2; при неизменной плотности тока напряжение повышается до определенного фиксированного значения, после чего напряжение остается неизменным, а ток постепенно падает.

Статическая формовка на переменном токе. Формовку переменным током впервые предложили и подробно исследовали М. М. Лернер, Б. М. Тареев и Л. Л. Одынец [Л. 28—42]. В промышленных масштабах она применялась в течение нескольких лет. При формовке переменным током образование оксидной пленки происходит в положительный полупериод, когда потенциал фольги выше потенциала электролита (фольга включена анодно) и у ее поверхности выделяется кислород. В отрицательный полупериод (при катодном включении фольги) у ее поверхности выделяется водород, который может разрушить оксидную пленку.

Все вентильные металлы, к которым относится и алюминий, в зависимости от поведения оксидной пленки в отрицательный полупериод можно разделить на вентильные металлы постоянного тока и вентильные металлы переменного тока. Оксидная пленка вентильных ме-

таллов постоянного тока (например, Zn, Cd, Bi, Sb, W) может восстанавливаться водородом. Поэтому если через подобный металл, погруженный в электролит, пропускать переменный ток, то в положительный полупериод на нем будет образовываться оксидный слой, но в отрицательный полупериод этот слой будет разрушаться. Таким образом, здесь на переменном токе не может получиться заметной формовки и электрод из такого металла будет в электролите проводящим в обоих направлениях. У вентильных металлов переменного тока (к их числу относится и алюминий) оксидный слой, образованный в положительные полупериоды, в полупериоды обратной полярности не разрушается. Таким образом, вентильные металлы переменного тока в принципе могут формироваться непосредственно переменным током.

Формовку переменным током, как и постоянным, можно производить в трех режимах: при неизменной плотности тока; при неизменном напряжении формовки; в смешанном режиме. Не все режимы пригодны для сравнения процессов формовки, происходящих на постоянном и переменном токе. Например, сравнивать процессы, протекающие на переменном и постоянном токе при формовке с одинаковой в обоих случаях плотностью тока, нельзя по следующим причинам: а) при формовке переменным током в образовании оксидной пленки участвует не весь ток — в нем имеется значительная емкостная составляющая, к тому же неодинаковая в разные моменты времени; б) время прохождения образующего пленку ионного тока, как будет показано в дальнейшем, в случае формовки переменным током значительно снижается.

Такое сравнение удобнее всего производить, используя формовку при неизменном напряжении. Выбор эквивалентных напряжений при формовке переменным и постоянным током можно производить, исходя из требования получения одинаковой емкости оксидной пленки — наиболее устойчивой и просто измеряемой ее характеристики. Сравнение указанным способом тем более удобно, что в промышленных условиях на агрегатах непрерыв-

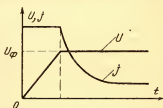


Рис. 1-2. Смешанная статическая формовка.

ного оксидирования формовка производится при неизменном напряжении источников питания.

Если электролитическую ячейку подключить непосредственно к источнику переменного тока (рис. 1-3), то в положительный полупериод, когда алюминий включен анодно, ток через ячейку небольшой и главным образом емкостный (после достаточно длительной формовки);

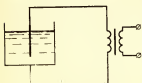


Рис. 1-3. Формовка переменным током в одной электролитической ячейке.

в обратный (отрицательный) полупериод ток большой и главным образом активный. По сравнению с формовкой постоянным током затраты энергии в этом случае велики [Л. 40]; кроме того, хуже качество оксидного слоя вследствие прохождения больших обратных токов.

На рис. 1-4 и 1-5 приведены зависимости плотности тока и емкости от времени формовки в одной электролитической ячейке. Формовка велась в стеклянной ванночке емкостью 250 см³ с электродами из нержавеющей

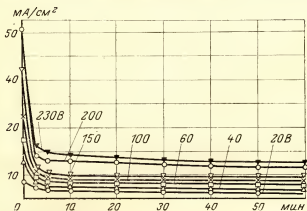


Рис. 1-4. Зависимость плотности тока от времени формовки переменным током в одной ячейке при различных напряжениях.

стали марки 1Х18Н9Т, в водном растворе борной кислоты (100 кг/м³) и буры (0,5 кг/м³) при 80°С. Эти условия по составу электролита и температуре будут подразумеваться в дальнейшем, если другие условия не будут ого-

ворены особо. Как следует из графика на рис. 1-5, емкость образца через 40 мин после начала формовки возрастает, что свидетельствует о разрушающем действии больших обратных токов, приводящих к растворению оксидной пленки и увеличению ее емкости. Время образования оксидной пленки, определяемое по падению емкости и формовочного тока от времени (рис. 1-4 и 1-5), одного порядка при формовке переменным и постоянным током и составляет 15—20 мин.

В отличие от формовки постоянным током, при формовке переменным током время прохождения ионных токов, образующих оксидную пленку, не совпадает со временем приложения напряжения, а значительно меньше его. При формовке в одной электролитической ячейке образование оксидного слоя происходит в течение полупериода, при котором фольга включена анодно, причем протекание ионного тока происходит в течение лишь части такого полупериода, когда создаваемая в оксидной пленке напряженность электрического поля будет достаточной для перемещения ионов алюминия и кислорода внутри оксидной пленки.

Назовем часть полупериода, в течение которого осуществляется образование оксидного слоя за счет прохождения ионных токов, абсолютным временем формовки и обозначим его через Δt . В течение остального времени анодного включения через оксидную пленку проходят только сквозной электронный ток и ток смещения.

В начале формовки, когда толщина пленки пренебрежимо мала, время Δt равно $T/2$, т. е. прохождение ионных токов происходит в течение всего полупериода, при котором фольга включена анодно. Затем Δt быстро уменьшается, достигнув нуля в конце формовки (через время t_0), когда толщина пленки достигнет критического значения h_k . Если сложить все отрезки Δt , за которые через оксидную пленку проходит ионный ток, то можно получить полное абсолютное время оксидирования, которое мы обозначим через τ .

Пусть $f(t)$ есть закон изменения Δt от времени приложения напряжения. Полное абсолютное время формовки τ , необходимое для образования оксидной пленки, можно рассчитывать по формуле

$$\tau = \overline{\Delta t} (t/T),$$

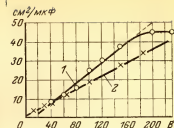
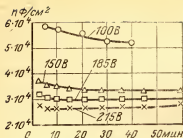


Рис. 1-5. Зависимость емкости (отнесенной к единице поверхности образца) от времени формовки переменным током в одной ячейке при различных напряжениях.

Рис. 1-6. Зависимость обратной величины емкости (отнесенной к единице поверхности образца) при формовке в одной ячейке от напряжения.

1 — формовка на переменном токе (однофазная); 2 — формовка на постоянном токе. Для случая 1 по оси абсцисс отложено эффективное значение напряжения.

где T — период изменения напряжения; $\bar{\Delta t}$ — среднее абсолютное время формовки, равное в общем случае выражению

$$\bar{\Delta t} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} f(t) dt.$$

Допустим в первом приближении, что зависимость $\Delta t = f(t)$ линейная

$$\Delta t = (T/2) (1 - t/t_0).$$

Тогда $\bar{\Delta t} = T/4$ и $\tau = (T/4) (t_0/T) = t_0/4 = 20/4 = 5$ мин.

Таким образом, из 20 мин, в течение которых к алюминию прикладывалось переменное формовочное напряжение, ионный ток проходит всего лишь в течение примерно 5 мин, а при формовке постоянным током — в течение всех 20 мин (в обоих случаях образуется оксидная пленка одинаковой толщины). Следовательно, среднее значение ионного тока q/t , где q — количество электричества, затраченное в течение времени t на образование оксидной пленки, в первом случае значительно больше, чем во втором, что по-видимому, следует связать прежде всего с устранением поляризации (газовых рубашек из кислорода и водорода) у электродов при формовке переменным током. На постоянном токе поляризация

замедляет скорость протекания электрохимических процессов.

Представляет интерес зависимость емкости оксидной пленки от напряжения источника при формовке в одной электролитической ячейке (рис. 1-6). Как видно из графика, при формовке переменным током зависимость $1/C=f(U_{\phi})$ линейная до напряжения 160 В, а выше этого напряжения почти не происходит увеличения толщины оксидного слоя из-за искрения и больших обратных токов.

Из графиков рис. 1-6 следует, что для получения одинаковой емкости при формовке постоянным и переменным током в одной электролитической ячейке напряжения U_{-} и $U_{1\phi}$ источников питания должны быть связаны (в диапазоне до 160 В) соотношением $U_{1\phi}=0,75 U_{-}$.

Приведенные зависимости имеют место для гладкой фольги. При формовке травленной фольги в одинаковых условиях оксидная пленка получается меньшей толщины, чем для случая гладкой фольги, поскольку емкость единицы площади фольги в первом случае больше, чем во втором. При одном и том же сопротивлении включенного последовательно с оксидной пленкой электролита на оксидной пленке гладкой фольги напряжение падает больше, чем на пленке травленной фольги; если напряжение источника питания неизменно, гладкая фольга формируется до более высокого напряжения.

Итак, для получения одних и тех же свойств оксидной пленки у травленной и гладкой фольги формовка травленной фольги должна производиться в электролите с меньшим удельным сопротивлением, т. е. с большей концентрацией борной кислоты и буры, чем при формовке гладкой фольги, чтобы напряжение на фольге в обоих случаях было одинаковым.

Из изложенного, кроме того, следует, что при формовке травленной фольги искрение должно наблюдаться при более высоком значении напряжения источника питания, чем для гладкой, если формовку вести в одинаковых электролитах. При формовке постоянным током напряжение искрения (т. е. напряжение источника питания, при котором наступает искрение в электролите) не зависит от поверхности фольги. При формовке переменным током под напряжением искрения следует понимать напряжение на оксидной пленке, при котором наступает

с. 1825839

искрение (напряжение источника питания при этом может быть различным— оно зависит от поверхности фольги).

Так как затраты энергии при формовке переменным током в одной электролитической ячейке значительно выше, чем при формовке постоянным током, а качество оксидной пленки хуже, этот метод формовки для промышленного применения нецелесообразен.

Чтобы улучшить качество оксидной пленки при формовке переменным током и снизить затраты энергии, необходимо ограничить выделение тепла в обратный полупериод. Для этого необходимо уменьшить обратное напряжение, действующее на оксидной пленке при катодном включении алюминия. С этой целью можно было бы кроме переменного напряжения подать на электролитическую ячейку некоторое постоянное напряжение. Однако это требует специального источника и питание ячейки усложняется.

Значительно более простым оказалось применение встречного включения электролитических ячеек [Л. 35] (рис. 1-7), при котором проходит выпрямление переменного напряжения самой оксидированной фольгой (рис. 1-8). Выпрямленное постоянное напряжение, ограничивающее обратное напряжение, действующее на каждой ячейке, достаточно велико, так как оксидные пленки первого класса обладают высокими вентильными характеристиками в электролите. В связи с этим оказалось возможным получить высококачественные оксидные

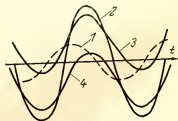
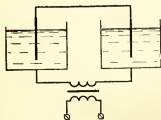


Рис. 1-7. Формовка переменным током в двух встречно-включенных ячейках.

Рис. 1-8. Форма кривых тока и напряжений при формовке во встречно-включенных ячейках.

1 — ток; 2 — напряжение источника; 3 и 4 — напряжение на первой и соответственно на второй ячейках.

пленки с малыми затратами энергии при формовке во встречно-включенных ваннах, т. е. не применяя дополнительных источников постоянного напряжения.

Рассмотрим встречное включение двух симметричных, т. е. обладающих одинаковыми параметрами — равным активным сопротивлением R и равной емкостью C , электролитических ячеек. Как следует из графиков рис. 1-8, напряжение на каждой ячейке описывается в этом случае следующими функциями:

$$u_1 = (U_{2\phi}/2) \cos \omega t + U_0;$$

$$u_2 = (U_{2\phi}/2) \cos \omega t - U_0.$$

В предельном случае, когда сопротивление электролита в ячейке равно нулю, а вентильные свойства оксидных пленок идеальны, постоянная составляющая напряжения равна половине максимального значения приложенного напряжения $U_0 = \sqrt{2} U_{2\phi}/2$.

При формовке в двух встречно-включенных ячейках, так же как и в одной ячейке, соблюдается прямая пропорциональность между толщиной оксидной пленки и величиной напряжения, прикладываемого к двум ячейкам.

Как указывает Л. Л. Одынец [Л. 44, 45], удельный расход энергии при формовке в двух электролитических ячейках переменным током на 15—20% выше, чем при формовке постоянным током. Если учесть, однако, потери в преобразователях (вращающихся) переменного тока в постоянный, то расход энергии в обоих случаях становится практически одинаковым.

Время образования оксидной пленки t_0 при формовке в двух ячейках может быть определено таким же способом, как и при формовке в одной ячейке. На рис. 1-9 приведены кривые зависимости емкости образца из гладкой фольги размером 30×50 мм от времени при формовке на постоянном и переменном напряжении. Формовку вели при постоянном напряжении 195 В и переменном напряжении 235 В, приложенными между двумя ячейками. Как видно из графика, минимальная емкость достигается при формовке обоими способами примерно за одно и то же время, порядка 20 мин.

До сих пор рассматривалась формовка переменным током в двух симметричных встречно-включенных ячейках. Но может быть аналогичная система, состоящая из двух несимметричных ячеек — их сопротивления значи-

тельно отличаются друг от друга. Подобные системы используются при непрерывной (динамической) формовке. Они подробно рассмотрены в [Л. 2, 34].

Формовка анодной фольги для электролитических конденсаторов в производственных условиях является энергоемким процессом. Один формовочный агрегат может потреблять мощность до 100 кВт и выше. В связи с этим большой интерес представляет трехфазная формовка, при которой можно избежать большого перекаса фаз.

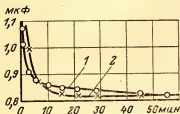


Рис. 1-9. Зависимость емкости от времени формовки.

1 — напряжение 195 В (постоянный ток); 2 — напряжение 235 В (переменный ток).

В простейшем случае трехфазной формовки во встречно-включенных ваннах три электролитические ячейки подключают-

ся к источнику трехфазного напряжения [Л. 30] (рис. 1-10). Для обеспечения встречного включения любых двух ячеек в каждый момент времени алюминиевая фольга должна быть изолирована от средней точки трехфазного трансформатора. В противном случае будет происходить формовка в одной электролитической ячейке, включенной в каждую фазу, неприемлемость которой была показана выше.

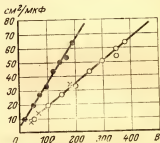
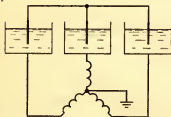


Рис. 1-10. Схема трехфазной статической формовки в трех встречно-включенных ваннах.

Рис. 1-11. Зависимость обратной величины емкости (на единицу поверхности образца) от напряжения на ячейках.

○ — трехфазная формовка (по оси абсцисс отложено эффективное значение линейного напряжения); ● — трехфазная формовка (по оси абсцисс — постоянная составляющая напряжения); × — формовка на постоянном токе.

Продолжительность трехфазной статической формовки, как правило, составляла 60 мин. Измерение параметров образцов (емкости, тангенса угла потерь и тока утечки) производилось в формовочном электролите при комнатной температуре. На образец подавалось поляризующее постоянное напряжение, которое было приблизительно в 1,5—2,0 раза меньше формовочного напряжения постоянного тока, при котором получалась бы одинаковая по сравнению с формовкой переменным током емкость образцов.

На рис. 1-11 приведена зависимость обратной величины емкости на единицу поверхности образца от линейного напряжения на ячейках $1/C = f(U_{\text{л}})$. На этом же графике приведена зависимость $1/C = \varphi(U)$, снятая на постоянном напряжении при тех же условиях. Как видно из графика, обе зависимости носят линейный характер, причем для получения одинаковой емкости фольги после формовки постоянным и трехфазным переменным током во встречно-включенных ваннах формовку переменным током следует вести при эффективном напряжении $U_{\text{л.эф}} = U_{\text{л}}$.

На рис. 1-11 приведена также зависимость емкости на единицу поверхности от постоянной составляющей напряжения на ячейках при трехфазной формовке. Из графика следует, что зависимость величины обратной емкости фольги от постоянной составляющей напряжения имеет линейный характер. Отсюда следует, что при трехфазной формовке и при формовке постоянным током одинаковая емкость получается в случае, если формовочное напряжение постоянного тока равняется удвоенной постоянной составляющей напряжения на ваннах.

На рис. 1-12 приведены зависимости, характеризующие скорость нарастания U_0 от времени формовки при

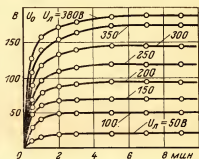


Рис. 1-12. Зависимость выпрямленного напряжения U_0 от времени формовки при разных значениях линейного напряжения $U_{\text{л}}$.

разных линейных напряжениях. Как следует из графика, U_0 достигает своего конечного значения уже через 5 мин после начала формовки, что свидетельствует о высокой скорости образования оксидной пленки на алюминии. С уменьшением удельного сопротивления электролита (например, при увеличении концентрации в нем буры) U_0 растет (рис. 1-13).

По зависимости формовочного тока от времени формовки можно оценить время образования оксидной пленки при трехфазной формовке — оно равно приблизительно 15 мин.

Анализ опытных данных показывает, что конечные токи при трехфазной формовке мало зависят от формовочного напряжения и равны в среднем $1,22 \text{ мА/см}^2$.

Сравним абсолютное время формовки при оксидировании в одной, двух и трех ячейках. При формовке в одной ячейке образование оксидной пленки происходит в течение времени Δt_1 один раз за период (рис. 1-14,а).

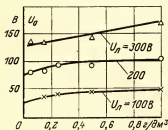


Рис. 1-13. Зависимость выпрямленного напряжения U_0 (после 60 мин формовки) от концентрации буры в электролите (концентрация борной кислоты во всех случаях 50 г/дм^3) при разных значениях линейного напряжения U_n .

При формовке в двух встречно-включенных ячейках (рис. 1-14,б) используются обе полуволны напряжения и образование оксидной пленки происходит в течение времени $2\Delta t_1$. Но так как в каждой ячейке оксидная пленка образуется в течение времени Δt_1 , число периодов, необходимое для образования оксидной пленки при формовке в двух ячейках, такое же, как и при формовке в одной ячейке.

При трехфазной формовке к ячейкам прикладываются три напряжения, сдвинутые относительно друг друга на 120° . Образование оксидной пленки в этом случае, как видно из рис. 1-14, в, происходит в течение времени $6\Delta t_1$, а в каждой ячейке оксидная пленка образуется в течение времени $2\Delta t_1$, т. е. оксидирование алюминия при формовке в трех ячейках происходит в течение большего времени, чем при формовке в двух или одной ячейке.

Абсолютное время формовки в процессе оксидирования меняется от начального значения, равного $\Delta t = T/2$ при формовке в одной и двух ячейках и $\Delta t_{\text{III}0} = T/3$ при трехфазной формовке, до нуля. Поэтому абсолютное время трехфазной формовки в начале оксидирования только в 1,5 раза меньше, чем время формовки в одной или в двух ячейках, но очень быстро оно становится большим в 2 раза.

Затраты энергии при формовке в двух и трех ваннах, как показывают измерения, в первом приближении одного порядка.

Динамическая формовка анодной фольги. При массовом производстве электролитических конденсаторов важнейшим фактором является производительность формовочных агрегатов. Чтобы повысить производительность оксидирования, еще в 30-х годах текущего столетия взамен статической формовки была предложена непрерывная, так называемая динамическая формовка, при которой через ванны формовочного агрегата протягивается алюминиевая фольга под положительным потенциалом относительно электролита. При динамической формовке, кроме того, удастся значительно улучшить использование источников питания, так как нагрузка в этом случае со временем не изменяется.

При непрерывном оксидировании постоянным напряжением падение тока вдоль фольги, погруженной в электролит в агрегате, происходит по экспоненциальному закону, поэтому основная часть тока, потребляемая ваннами агрегата напряжения, приходится на начало первой ванны. Максимальный ток, проходящий через агрегат, таким образом определяется тепловым режимом в начале первой ванны.

Можно уменьшить ток, проходящий через первую ванну, увеличив одновременно полный ток, потреб-

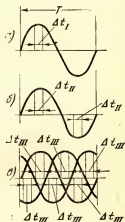


Рис. 1-14. Абсолютное время формовки.

а — при формовке в одной ячейке; б — при формовке в двух встречно включенных ячейках; в — при трехфазной формовке.

ляемый агрегатом, если формовку сделать ступенчатой, т. е. на ванны подавать напряжение, увеличивающееся от первой ванны к третьей (при этом, правда, возрастает время образования t_0 оксидной пленки); так как напряжение на первой ванне снижается, можно уменьшить время закрепления t_0 , подняв соответственно напряжение на последней ванне до значения, превышающего напряжение бесступенчатой формовки. При правильном выборе напряжения на последней ванне емкость фольги уменьшится незначительно, а закрепление оксидной пленки произойдет быстро.

Основным недостатком формовки постоянным током является необходимость в специальных преобразователях переменного напряжения в постоянное, которые должны обеспечивать плавную регулировку выпрямленного напряжения.

При формовке переменным током необходимость в таких преобразователях отпадает.

Для формовки фольги на различные рабочие напряжения могут использоваться стандартные силовые трансформаторы на 220/380 В; регулирование напряжения в этом случае легко осуществить, меняя прежде всего длину погруженной части фольги в ванну формовочного агрегата (т. е. изменяя сопротивление фольги) и изменяя удельное сопротивление электролита.

Формовка переменным током позволяет, кроме того, существенно повысить коэффициент мощности предприятия (так как формовочные агрегаты, обладающие емкостью порядка нескольких тысяч микрофард, включаются непосредственно в сеть) и осуществить 100%-ный непрерывный и неразрушающий контроль в процессе оксидирования, измеряя постоянную составляющую напряжения, выпрямляемого оксидной пленкой. При формовке переменным током существенно сокращается расход дорогостоящей борной кислоты: алюминиевые ванны подвергаются оксидированию в такой же степени, как и фольга; оксидная пленка защищает ванны от растворения и не требуется частой очистки и замены электролита. В целом формовка переменным током обеспечивает повышенное качество фольги, что дает возможность отказаться для конденсаторов на средние и высокие рабочие напряжения от предварительного оксидирования алюминиевой фольги (подформовки).

При сравнительной оценке различных методов динамической формовки переменным током оказывается, что наиболее высокое качество оксидной пленки можно получить при трехфазной формовке [Л. 30, 31 и 36], при которой три встречно-включенные ванны подключаются к трехфазному источнику напряжения. Если формовка ведется в двух встречно-включенных ваннах, то формирующий ионный ток через фольгу в каждой ванне проходит только при одной полувольте приложенного напряжения (т. е. один раз в течение периода); при второй полувольте формирующий ионный ток проходит через фольгу во второй встречно-включенной ванне. Точно так же при формовке в одной алюминиевой ванне формирующий ионный ток проходит через фольгу один раз в течение периода, но при этом одна из полувольт вообще не используется для формовки фольги.

Только при трехфазной формовке формирующий ионный ток проходит через фольгу одной ванны не один раз, а дважды в течение периода, поэтому оксидирование в этом случае должно происходить заметно быстрее, чем при других схемах формовки.

Сравнение полных затрат энергии при формовке постоянным и переменным током следует проводить с учетом потерь в дополнительных преобразователях переменного напряжения в выпрямленное. При формовке переменным током (в особенности когда питание осуществляется непосредственно от промышленной сети) какие-либо дополнительные потери, кроме потерь в самих агрегатах, отсутствуют.

При формовке постоянным током имеют место дополнительные потери в преобразователях (до 30%), если преобразование осуществляется с помощью двигатель-генератора. Если учесть потери в преобразователях, расход электроэнергии при формовке переменным и постоянным током примерно одинаков. Заметим также, что доля затрат, приходящаяся на электроэнергию, сравнительно невелика (примерно 10%) по сравнению с общими расходами на оксидирование алюминиевой фольги.

С целью существенного уменьшения расхода электроэнергии при оксидировании фольги, в особенности на средние (200, 300 В) и высокие (400, 450, 500 В) рабочие напряжения, и использования преимуществ, которые дает формовка переменным током, можно осуществить ком-

бинированную формовку, питая первую ванну формовочного агрегата постоянным током, а последующие ванны (вторую, третью и т. д.) — переменным током.

На первую ванну, куда входит неформованная фольга, приходится основная доля полных затрат энергии в агрегате (до 50% и выше). Постоянное напряжение порядка 200—240 В, подаваемое на эту ванну, может быть получено с помощью электронных или ионных вентилях, питающихся непосредственно от промышленной сети без дополнительных трансформаторов. Так как в последующие ванны входит фольга, оксидированная на достаточно высокое напряжение в первой ванне, расход активной энергии при питании последующих ванн переменным током незначителен.

Вместе с тем питание переменным током последующих ванн агрегата позволяет осуществить регулирование напряжения на этих ваннах при неизменном напряжении источника питания, т. е. использовать для питания стандартный силовой трансформатор на 220/380 В и избежать применения двигатель-генераторов или специальных повышающих трансформаторов со ступенчатой или плавной регулировкой напряжения.

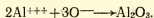
Анодирование вентильных металлов. Оксидная пленка на вентильных металлах может образовываться при электрохимическом оксидировании в электролитах, растворяющих оксид, если скорость образования пленки превышает скорость ее растворения. Для алюминия к этим электролитам относятся водные растворы серной, щавелевой, хромовой и янтарной кислот. В отличие от формовки процесс образования оксидной пленки на алюминии в электролитах, растворяющих оксид, называют анодированием. Анодирование осуществляется при напряжениях от 6 до 60 В в зависимости от состава электролита и режима образования пленки. При анодировании образуется пористая пленка толщиной от нескольких микрон до нескольких сотен микрон и выше, в то время как при формовке толщина пленки составляет доли микрона.

Обычно анодирование осуществляют при напряжениях, меньших напряжения искрения. Однако умеренное искрение не ухудшает, а улучшает электрические свойства оксида, в связи с чем анодирование можно осуществлять при напряжениях, превышающих напряжение искрения в пределах до 50 В.

Для всех других металлов, кроме алюминия, термину «анодирование» обычно придают более широкое значение, включая в него понятие «формовка». Образование пористой оксидной пленки на тантале и ниобии может быть осуществлено в ряде спиртовых электролитов. Например, в электролите на основе этилендиаминтетраацетата, в котором растворены борная кислота, едкое кали и ацетат одного из щелочноземельных металлов (бария, кальция, магния, стронция, калия, натрия), можно осуществить совместное оксидирование и электроосаждение. При этом на тантале или ниобии образуется пористая оксидная пленка, которая наполняется второй фазой, содержащей ионы щелочного или щелочноземельного металла. В наибольшем количестве (свыше 10%) осаждаются ионы бария. Наполненные пленки имеют диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 58 \div 160$. Если пленки подвергнуть вакуумному отжигу и оксидированию на воздухе, ϵ увеличивается до 690—1900, а диэлектрические потери уменьшаются. Этим способом можно получить пленки толщиной от 0,05 до 1 мкм [Л. 46].

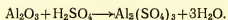
Подробное изучение механизма процесса образования оксидной пленки на алюминии при анодировании в серной кислоте было проведено Г. В. Акимовым с сотрудниками [Л. 47, 48]. По их мнению, при анодировании в серной кислоте происходят два процесса: анодное окисление алюминия и частичное растворение образовавшейся оксидной пленки в кислоте. При приложении положительного потенциала к погруженному в электролит алюминию на поверхности последнего образуется тонкая оксидная пленка Al_2O_3 .

Дальнейший рост толщины пленки происходит за счет проникновения ионов Al^{+++} через пленку под действием приложенной разности потенциалов и соединения его с кислородом, выделяющимся у поверхности оксидной пленки:



Ионы O также проникают сквозь пленку со стороны раствора и, взаимодействуя с алюминием, образуют оксид Al_2O_3 с внутренней стороны пленки.

Наряду с процессом образования оксидной пленки происходит частичное растворение пленки серной кислотой



В результате этого сплошная пленка со стороны, обращенной к электролиту, превращается в пористую. Под этой пористой пленкой образуется тонкая сплошная пленка, толщина которой остается во время оксидирования приблизительно постоянной (0,01—0,1 мкм). Толщина пористой пленки все время растет, достигая предельной (при неизменном напряжении анодирования), когда скорость образования пленки благодаря проходящему току становится равной скорости химического растворения пленки. Рост пористой пленки происходит всегда с ее внутренней стороны.

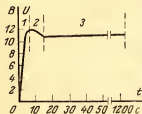


Рис. 1-15. Зависимость напряжения на ванне от времени анодирования при постоянной плотности тока.

По данным М. Н. Тюкиной и Н. Д. Томашова [Л. 49], на кривой изменения напряжения на зажимах ванны в процессе анодирования алюминия в 20%-ном растворе серной кислоты при температуре 20°C и плотности тока 1 А/дм² можно отметить три характерных участка 1—3 (рис. 1-15):

1. Быстрый рост напряжения в течение первых 4 с, который обусловлен возникновением в цепи добавочного активного сопротивления вследствие образования сплошной тонкой оксидной пленки. Толщина беспористого слоя оценивается примерно в 0,014 мкм, если исходить из количества пропущенного электричества и падения напряжения на первом участке.

2. Вследствие агрессивного воздействия серной кислоты и ее разогрева под действием проходящего тока происходит травление образовавшегося тонкого сплошного слоя оксидной пленки, из-за чего сопротивление несколько уменьшается и наблюдается некоторое снижение напряжения с одновременным утолщением пористого слоя пленки.

3. На последнем участке напряжение практически не меняется, так как толщина тонкого сплошного слоя оксидной пленки во времени сохраняется относительно постоянной, а утолщение пористого слоя оксидной пленки вследствие высокой удельной электропроводности серной кислоты в порах пленки мало влияет на увеличение сопротивления пленки в целом.

Согласно [Л. 50] схема роста оксидной пленки может быть представлена следующим образом (рис. 1-16). В первый момент анодного окисления вследствие электрохимического взаимодействия гидроксильных ионов с поверхностью алюминия формируется одно- или двух-атомный слой окиси (рис. 1-16,а). Для дальнейшего роста пленки необходимо проникновение кислорода через пленку к поверхности металла, которое возможно только при соответствующей напряженности электрического поля. В связи с этим напряжение на зажимах ванны с ростом пленки необходимо увеличивать.

При оксидировании в щавелевой кислоте происходят сложные вторичные окислительные и восстановительные процессы. В числе побочных продуктов электролиза присутствуют все важнейшие растительные низкомолекулярные кислоты, за исключением лимонной. Сделанные в ВЭИ [Л. 1] наблюдения показали, что условия образования пленки улучшаются, если произвести намеренную добавку вторичных продуктов электролиза. Так, рекомендованный ВЭИ для промышленного оксидирования алюминия электролит содержал помимо 20% щавелевой кислоты 0,01% уксусной кислоты, 0,01% янтарной кислоты и 0,02% танина (температура электролита 30—40°C.).

Из-за высокого рабочего напряжения при оксидировании в щавелевой кислоте расходуется большое количество электроэнергии. Расход электроэнергии несколько повышается, потому что при электролизе в щавелевоуксусном электролите около 8% энергии идет на побочные процессы.

Применение хромовой кислоты взамен щавелевой не дает преимуществ. Наоборот, при анодировании в хро-

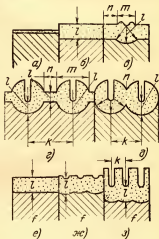


Рис. 1-16. Схема роста оксидной пленки второго класса.

а — начало образования оксидной пленки; б — утолщение оксидной пленки на размер барьерного слоя l ; в — начало образования пор в зоне n ; г — схема роста пленки при условии, что расстояние между порами k в 3 раза больше толщины барьерного слоя l ; д — то же, $k=2l$; е, ж, з — последовательный рост пленки во времени.

мовой кислоте требуется значительно большее время, чем в щавелевой, чтобы получить одинаковое в обоих случаях пробивное напряжение. При анодировании переменным током в щавелевокислый электролит полезно добавлять Cr_2O_3 .

В отличие от декоративного и антикоррозионного анодирования процесс получения оксидной изоляции на алюминии обычно непрерывен: алюминиевый проводник протягивается под напряжением через ванны с электролитом. Высокопроизводительные способы непрерывного анодирования алюминиевых проводников, обеспечивающие получение высококачественной оксидной пленки, были разработаны в СССР и за рубежом перед второй мировой войной и в последние годы получили широкое применение в ЧССР, Франции, Великобритании, США [Л. 51—55].

При выборе режимов промышленного анодирования следует учитывать, что при применении постоянного тока необходимы специальные выпрямительные устройства, повышающие общий расход электроэнергии. Отметим, что в последние годы для выпрямления успешно применяются полупроводниковые устройства, имеющие высокий к. п. д. и простые в эксплуатации.

Применение переменного тока для анодирования позволяет избежать преобразования переменного тока в постоянный и получить в растворах щавелевой кислоты более эластичные и равномерные покрытия.

Однако применение переменного тока сопровождается большим выделением тепла в оксидной пленке в полупериод, когда потенциал алюминия отрицателен относительно электролита. Ограничение обратного напряжения при встречном включении ванны анодирования незначительно, так как анодированная проволока в сильном электролите проявляет вентильные свойства значительно слабее, чем формованная фольга в борнокислом электролите. Поэтому для улучшения качества оксидной изоляции при анодировании переменным током применяют искусственное ограничение обратного напряжения, накладывая на переменное постоянное напряжение.

В СССР разработка методов получения оксидной изоляции на алюминии и изучение ее свойств проводились впервые в 1930—1932 гг. в ВЭИ и на заводе «Динамо» Н. В. Александровым, В. И. Пружининой, Н. Н. Соколовым и Б. М. Тареевым [Л. 1, 56—59]. При этом была при-

нята технология трехфазного оксидирования переменным током в растворе щавелевой кислоты.

Помимо полупроизводственного выпуска оксидированной алюминиевой проволоки на опытной установке ВЭИ была налажена под руководством В. А. Привезенцева установка для оксидирования на заводе «Москабель» [Л. 60]. Из оксидированной проволоки изготавливались обмотки трансформаторов, подъемных электромагнитов, электрических машин и других электротехнических изделий, успешно прошедших испытания [Л. 1, 61]. Далее изучалось оксидирование алюминия переменным током в растворах серной кислоты в Ленинградском электрофизическом институте А. Ф. Вальтером и С. С. Гутиным и в Физико-химическом институте им. Карпова Т. Г. Ляпунцовой и Д. В. Степановым [Л. 62—64].

В 60-е годы разработка технологии высокопроизводительного непрерывного анодирования алюминиевых проводов с успехом проводилась в Научно-исследовательском институте кабельной промышленности С. Д. Холодным под руководством В. А. Привезенцева [Л. 65—69]. На разработанных установках можно оксидировать круглые провода диаметром от 0,35 до 4 мм и более, а также прямоугольные провода сечением до 25 мм² и ленты. Скорость протягивания провода при анодировании составляет 1,5—15 м/мин в зависимости от диаметра провода. Питание ванн установки осуществляется от трехфазного источника переменным напряжением, на которое наложено постоянное напряжение. В качестве электролита используется 10—15%-ный раствор серной кислоты, в который добавляется для интенсификации процесса и увеличения гибкости оксидной пленки 0,6—1% Na₂SO₄.

Наибольшая плотность тока (а следовательно, и производительность) в таком электролите достигается при напряжении положительной полуволны 35—40 В и отрицательной полуволны 20—25 В. Обычно оксидирование ведется при плотности переменного тока около 2 А/см² и постоянного тока 1—2 А/см².

В зависимости от режимов анодирования можно получать провода с широким диапазоном свойств. При оксидировании в электролите без добавления Na₂SO₄ при плотности постоянного тока 1—2 А/см² получают толстые твердые пленки с ограниченной гибкостью. При добавлении в электролит Na₂SO₄ и при плотности тока

1—2 А/см² получают эластичные, мягкие оксидные пленки. Свойства этих оксидированных проводов близки к свойствам проводов, выпускаемых за рубежом.

В современных зарубежных промышленных установках непрерывного анодирования также используется наложение переменного тока на постоянный. В высокопроизводительной установке фирмы SATMA (Франция) алюминиевая проволока протягивается через ванну, разделенную на три изолированные друг от друга отсека (в первом производится очистка проволоки, во втором и третьем — анодирование). Источник постоянного тока через дроссель подключается к электродам первого (плюс) и третьего (минус) отсека, а источник переменного тока — к электродам второго и третьего отсека (рис. 1-17). Для охлаждения в электролите располагается графитовый змеевик, через который пропускается вода; футеровка ванны, а также направляющие ролики, погруженные в электролит, выполняются из эбонита. Радиус направляющих роликов, через которые проходит проволока, должен в 5—8 раз превышать диаметр протягиваемой проволоки; можно отказаться от направляющих роликов и перейти на направляющие планки с фетровыми прокладками.

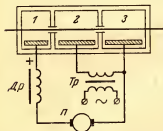


Рис. 1-17. Схема питания ванны с тремя отсеками при непрерывном анодировании алюминиевой проволоки.

Установка позволяет протягивать одновременно 24 проволоки диаметром 0,6—5 мм со скоростью 10 м/мин (производительность 15—30 т в месяц) [Л. 52—54]. Для увеличения числа пор в пленке оксидирование следует производить в электролитах с добавкой хлористых соединений, а для улучшения гибкости пленки на постоянный ток следует накладывать переменный. Наилучшие результаты были получены в 20%-ном водном растворе H₂SO₄, содержащем 3,5% хлористых соединений (например, MgCl₂), при пропускании переменного тока плотностью 1—2 А/см² и постоянного тока 0,1—0,2 А/см².

Время оксидирования элемента проволоки в ванне составляет 0,5—2 мин [Л. 70]; при этом получается оксидная пленка толщиной 8 мкм, выдерживающая напряже-

ние 200 В. Электрическая прочность оксидной пленки в среднем равна 47,2 кВ/мм, а диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 7,5 \div 8,0$. Для повышения влагостойкости оксидной пленки уменьшают диаметр пор, частично гидратируя пленку в горячей воде или в водяных растворах солей, либо пропитывают пленку лаком. Пропитка также защищает оксидную пленку от механических напряжений при транспортировке.

Аналогично проволоке анодируются алюминиевые шины шириной 2—20 мм и толщиной 0,6—4 мм. Острые углы шин закругляются радиусом не менее 0,8 мм. Наибольшее сечение шин равно 50 мм² [Л. 52].

1.4. ПЛАЗМЕННОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ

Кислородосодержащая плазма, образованная тихим разрядом при давлении приблизительно 6,65 Па, является обильным поставщиком химически активного кислорода (ионов кислорода, атомарного кислорода, озона). Металл, помещенный в такую плазму, оксидируется. Проще всего подвергать плазменному оксидированию тонкие пленки алюминия; оксидирование титана и тантала сложнее [Л. 71]. Как отмечают Miles и Smith [Л. 72], зависимость толщины образующегося на алюминии оксида от времени пребывания образца в плазме напоминает такую же зависимость при термическом оксидировании, однако в последнем случае толщина получаемой оксидной пленки несколько выше. В опытах этих авторов оксидированию в кислородной плазме подвергалась алюминиевая пленка толщиной 100 нм, нанесенная вакуумным испарением на стеклянную подложку. Через 40 мин оксидирования толщина пленки возросла с 1,2 до 2 нм.

Если на алюминий подать положительный потенциал относительно плазмы, оксидирование должно происходить значительно быстрее, поскольку появляется электрическое поле, движущее ионы кислорода навстречу ионам алюминия. При этих условиях Miles и Smith обнаружили быстропротекающее анодное оксидирование алюминиевых пленок и монокристалла алюминия, напоминающее формовку алюминия в электролите. Например, после 5 мин оксидирования алюминиевой пленки при 6 В толщина оксида достигла 10 нм, а ток уменьшился до 10% своего первоначального значе-

ния I_0 . Через 50 мин толщина пленки равнялась 13,4 нм, а ток — 3% I_0 , через 20 ч толщина — 14,1 нм, а ток — 0,1% I_0 . Таким образом, при анодном оксидировании в плазме толщина оксида, приходящаяся на 1 В, равна 2,3 нм/В.

Следует отметить, что еще задолго до Miles и Smith анодное оксидирование в кислородной плазме изучалось П. Д. Данковым и Д. В. Игнатовым [Л. 73]. Пленку алюминия толщиной 10^{-2} — 10^{-1} мкм, нанесенную на алюминиевую рамку с отверстиями, помещали на анод разрядной трубки и при давлении кислорода 66,5 Па производили окисление в тлеющем разряде в течение 10—20 мин. В результате окисления пленки, имевшие на просвет голубоватую окраску, становились более прозрачными, что свидетельствовало о возникновении оксида (этот факт подтвердился также электронно-графическими исследованиями).

Вслед за Miles и Smith значительно более толстые оксидные пленки (толщиной до 160 нм) получили анодным оксидированием в кислородной плазме Tibol и Hull [Л. 74]. Эти исследователи установили, что вплоть до 50 В толщина пленки, приходящаяся на 1 В, равняется 2,2 нм/В, а при напряжениях до 90 В толщина, приходящаяся на 1 В, уменьшалась. Этим же способом получены оксидные пленки на тантале и на титане [Л. 75].

Плазменное оксидирование позволяет получить оксидные пленки на алюминии в исключительно чистых условиях, в то время как при электрохимическом оксидировании алюминия в электролитах невозможно полностью избавиться от примесей ионов Cl^- и SO_4^{2-} , вредно влияющих на свойства пленки.

1.5. ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ЗА СЧЕТ КИСЛОРОДА, АБСОРБИРОВАННОГО ДРУГИМ МЕТАЛЛОМ

В опытах Miles и Smith [Л. 72] алюминиевая пленка вначале в течение нескольких минут подвергалась воздействию кислородной атмосферы или в течение нескольких секунд воздействию кислородного газового разряда. Затем при давлении 0,0133 Па в кислороде производилось нанесение второго оловянного или свинцового электрода, хорошо поглощающего кислород. Образец извлекался из вакуумной установки и к электродам прикладывалась постоянная разность потенциалов (плюс на

алюминии). Как и в случае анодного окисления в плазме, ток падал, что указывало на процесс образования оксидной пленки.

Другие исследователи предлагают на поверхность подложки напылять методом вакуумного испарения слой металла, например ниобия. Подложка затем охлаждается до 75—80 К и камера наполняется кислородом при давлении 3,99—6,65 Па. Пленка металла абсорбирует кислород в течение приблизительно 15 мин, после чего в камере создается тихий разряд при воздействии напряжения порядка 500 В. В газовой плазме пленка выдерживается в течение 3—3,5 мин. Затем производится напыление второго электрода, например свинцового, и вся система нагревается до комнатной температуры. Кислород, абсорбированный в первом электроде, взаимодействует с металлом второго электрода и образует тонкую пленку окиси свинца, служащую диэлектриком в этой системе. В качестве второго электрода можно также использовать алюминий, магний, цирконий и ванадий. Второй электрод должен легче окисляться, чем первый. Таким способом можно, в частности, создать приборы, основанные на туннельной электропроводности (см. § 3-14).

1-6. ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

Этот и последующие методы относятся к методам группы Б, при которых изолируемый металл не вступает в реакцию с наносимым диэлектрическим слоем. Для испарения используется вакуумная камера под стеклянным или металлическим колпаком. Испаряемые материалы вводят в камеру на испарителях из тугоплавкого материала (вольфрама, тантала, молибдена, графита и др.) различной формы (лодочки, спирали, тигли и др.). Когда давление в камере снижается до 10^{-3} — 10^{-5} Па, испаряемый материал начинают нагревать, что приводит к росту упругости его паров. На поверхности подложки происходит конденсация паров испаряемого материала и наращивание пленки [Л. 76].

Одна из универсальных лабораторных установок для получения многослойных тонкопленочных структур термическим испарением разработана Хопфом в Ленинградском электротехническом институте им. В. И. Ульяно-

ва (Ленина) [Л. 77]. Установка обеспечивает: высокий вакуум около $133 \cdot 10^{-7}$ Па во время всей программы исследований; возможность получения трехслойных структур типа металл — диэлектрик — металл без нарушения вакуума; нагрев подложки при комнатной температуре до 400°C ; возможность проведения ряда измерений на полученных структурах как непосредственно после их осаждения, так и после наполнения рабочего объема газом известного состава и давления; возможность повторения однотипных измерений на одном образце, при которых одной из обкладок служит подвижной прижимной электрод определенной конфигурации.

Особенностями конструкции являются: исключение органических уплотнителей в зоне высокого вакуума; полный отказ от механических выводов (все движения передаются магнитами через стенки колпака); титановый нанос и рабочий объем представляет собой одно целое, и производительность насоса используется максимально.

Скорость испарения, т. е. скорость образования слоя диэлектрика на подложке, можно повышать, увеличивая температуру испарителя, но при больших скоростях испарения возможно ухудшение электрических свойств полученных слоев. Поэтому обычно применяемые скорости испарения составляют $0,5\text{--}1$ нм/с. При таких скоростях напыление одной пленки в зависимости от ее толщины занимает время от нескольких секунд до нескольких минут.

Диэлектрик, испаряемый в вакууме, должен иметь невысокую температуру кипения, устойчивость к термическому разложению, хорошую адгезию к электродам. В напыленной пленке не должно возникать больших внутренних напряжений, особенно растягивающих. Кроме того, пленка должна обладать достаточно хорошими электрическими свойствами. При вакуумном испарении преимущественное применение нашел оксид SiO , температура кипения которого при $1,33$ Па составляет 1300°C , а электрическая прочность достигает $100\text{--}300$ кВ/мм.

Моноксид кремния SiO значительно уступает по своим диэлектрическим свойствам двуокиси кремния SiO_2 , но высокая нагревостойкость SiO_2 (температура кипения при $1,33$ Па составляет 1700°C) до последнего времени препятствовала ее применению для напыления пленок испарением в вакууме. Использование «электронной пушки» для разогрева диэлектрика позволило получить

тонкие слои SiO_2 на подложке из разогретого вольфрама путем испарения в вакууме. Подложка нагревается для получения хорошей адгезии пленки. Скорость испарения достигает 0,3 нм/с.

Н. П. Первухин и М. С. Мецик [Л. 78] исследовали влияние температуры подложки и скорости осаждения диэлектрической пленки на электрическую прочность и диэлектрические потери. Рекомендуемые оптимальные условия напыления: температура подложки перед напылением диэлектрика должна быть 150—250 °С; нижний предел обусловлен ухудшением адгезии к подложке, а верхний — значительным ростом диэлектрических потерь и падением электрической прочности; скорость осаждения диэлектрика должна составлять 0,6—2 нм/с.

1.7. ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК РЕАКТИВНЫМ КАТОДНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Катодное распыление основано на вырывании частиц металла на катоде при бомбардировке его ионами газа, обычно инертного, при 1—10 Па. Этим методом можно напылить пленку тугоплавкого металла, например тантала, а затем электрохимически оксидировать ее в водных электролитах. Пленка Ta_2O_5 , образованная на напыленном тантале с тетрагональной кристаллической решеткой, имеет меньше точки утечки и большую стабильность при ускоренном старении, чем оксидная пленка, сформованная на напыленном тантале с кубической кристаллической решеткой [Л. 79] или на куске тантала.

Слой диэлектрика можно напылить на подложку при катодном распылении металла, если инертный газ заменить кислородом; тогда вырванные частицы металла окисляются и на подложку осаждается окисел металла. Этим способом были получены тонкие слои Ta_2O_5 , BeO и SiO_2 . Из-за малой скорости процесса катодного распыления по сравнению с вакуумным испарением (порядка 0,01—0,1 нм/с) толщина слоев диэлектрика, как и металла, обычно не превышает 0,1—0,2 мкм [Л. 8]. Описанным способом можно получить композиционный диэлектрик, состоящий из разных оксидов. Например, при катодном распылении кремния, поверхность которого на 25% покрыта алюминием, получен диэлектрик, содержащий 50% SiO и 50% Al_2O_3 , распыление осуществлялось в смеси аргона и кислорода (50 : 50) при давлении 3,325 Па.

Peters [Л. 80] наносил пленки двуокиси кремния и смеси оксидов свинца и теллура катодным распылением при 10 Па в атмосфере кислорода. Скорость осаждения составляла 4 нм/мин. Оксидные пленки с наилучшими диэлектрическими характеристиками получались при температуре подложки 280—325 °С и толщине оксидной пленки, равной приблизительно 7000 Å. Катодно напыленная SiO_2 обладает такими же свойствами, как оксидная пленка, полученная термическим оксидированием, и лучшими свойствами, чем оксидная пленка, полученная разложением кремнийорганического соединения или путем вакуумного испарения монооксида кремния в атмосфере кислорода.

Vratný [Л. 75] сравнивает образование оксидных пленок на тантале при реактивном катодном распылении с оксидированием в тлеющем разряде и формовкой в электролите. Первыми двумя методами можно получить диэлектрическую пленку толщиной порядка 300 нм, у которой емкость, приходящаяся на единицу поверхности, больше или равна удельной емкости при формовке в электролите, а электрическая прочность примерно втрое меньше.

Оксидирование при катодном распылении дает разброс по толщине на площади 50 см² от 4 до 20% по сравнению с 4 и 1% соответственно для оксидирования в плазме и в водном электролите. В настоящее время ограничением всех вакуумных методов является относительно низкая электрическая прочность и малая скорость образования оксидной пленки.

Goldstein и Leonhard [Л. 81] получали оксиды гафния, лантана, ниобия, тантала, титана, иттрия и циркония катодным распылением в среде аргона с примесью 1—2% кислорода при давлении от 4,655 до 15,295 Па и скорости осаждения от 2 до 24 нм/мин для разных оксидов. Оксидирование иттрия в электролите позволяло получить скорость 5 нм/с по сравнению с 0,5 нм/с при катодном распылении. В первом случае электрическая прочность оксидной пленки несколько выше (4,4 мВ/см по сравнению с 3,5 мВ/см).

Г. А. Воробьев и Т. И. Данилина [Л. 82] получали пленки двуокиси кремния в низковольтном пеннинговском разряде. В разрядной системе Пеннинга электроны движутся в скрещенных электрическом и магнитном полях по циклоидальным траекториям и совершают одно-

временно гармонические колебания между катодами. Вследствие удлинения траектории электронов значительно увеличивается степень ионизации газа, что обеспечивает высокую плотность плазмы при сравнительно низких разрядном напряжении и давлении в камере. Напыление производилось через открытую часть анода на стеклянную подложку, вынесенную за пределы разряда. Скорость распыления материала катодов легко регулируется величиной разрядного тока и прямо пропорциональна подводимой мощности, увеличиваясь от 1 до 40 нм/мин при изменении мощности от 4 до 80 Вт. Распыление производилось при давлении кислорода 0,4—1,2 Па.

1.8. ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Вместо реактивного катодного распыления можно получать оксидные пленки непосредственной бомбардировкой мишени из оксидов металлов ионами плазмы. Для этого ионы следует ускорять не постоянным полем, как при катодном распылении, а переменным. Ускоряющее поле должно иметь частоту порядка 10 МГц. Распыление осуществляется в атмосфере инертного газа, например аргона, при давлении порядка 0,1 Па.

Плазма создается с помощью вспомогательных электродов — анода и подогревного катода, к которым приложено постоянное напряжение. Мишень и подложка располагаются в плоскостях, параллельных вектору напряженности постоянного поля. Скорость напыления зависит от мощности высокочастотного генератора и от рода материала. Например, при мощности 600 Вт скорость напыления Ta_2O_5 достигала 22,5, SiO_2 —13,0, Al_2O_3 —1,2 и HfO_2 —6 нм/мин. Минимальный разброс по толщине при максимальной скорости осаждения достигается, когда подложка располагается возможно ближе к оси анод — накальный катод. Смещение подложки по вертикали допустимо в диапазоне $\pm 2,5$ см от центра электрода. Все напыленные пленки обнаружили хорошую адгезию к алюминию, хрому и значительно худшую к золоту и меди для SiO_2 и Al_2O_3 .

Известен и другой метод высокочастотного распыления, который отличается применением двух генераторов высокой частоты: первого для нагревания катода с нане-

сенным испаряемым материалом и второго для питания катушки, витки которой расположены вокруг вакуумной трубки. Вторая катушка предназначена для удержания плазмы между катодом и подложкой. Этот способ, как показали опыты, является наиболее эффективным: скорость осаждения достигает 40 нм/мин.

1-9. ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Тонкие неорганические пленки могут быть получены в результате химической реакции соединений, находящихся в газовой фазе. Так, тонкий слой SiO_2 можно получить при разложении паров кремнийорганических соединений в результате теплового воздействия (пиролиз). В качестве подложки, служащей одновременно первой обкладкой, применяют тугоплавкие металлы Ta, W и Mo или Si. Для разложения могут использоваться различные представители класса полисилоксанов, например этилтриэтилсилоксан или тетраэтилсилоксан. Толщина слоя диэлектрика достигает 10 мкм. В сравнении с пленкой SiO_2 , полученной термическим оксидированием (метод группы А), при пиролизе получается менее плотная, пористая пленка с большим числом дефектов, снижающих электрическую прочность.

Тонкую пленку TiO_2 можно получить на поверхности титановой пластины путем термического разложения паров титанорганических соединений [Л. 83, 84]. Этим методом при 900 °С можно получить TiO_2 в форме рутила, что считалось возможным ранее только при обжиге до 1400—1500 °С. Толщина пленки TiO_2 10—20 мкм; она весьма чиста и имеет относительно мало дефектных мест. Для получения пленки TiO_2 использовались пары тетраэтилтитаната. Количество паров регулировалось нагревом жидкости. Пары поступали в нагретую кварцевую трубку, содержащую пластинку из титана. При пиролизе образовывались TiO_2 и C_2H_6 . При быстром охлаждении пленка отстает от подложки, а при медленном — сцепление с подложкой хорошее и ее можно использовать в качестве одной из обкладок конденсатора.

Разложение паров может происходить не только при воздействии тепла, но и в тлеющем разряде при воздействии переменного напряжения. Так, пленка SiO_2 может быть получена путем разложения тетраэтоксисилана

в тлеющем разряде переменного тока. Пленки Al_2O_3 с минимальным числом дефектов и ровным микрорельефом поверхности можно выращивать разложением паров ацетилацетоната алюминия $(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3\text{Al}$ в аргонной плазме высокочастотного разряда с применением активирующей ультрафиолетовой подсветки. Использование подсветки повышает скорость осаждения до 8—10 нм/мин [Л. 85, 86].

Тонкие, лишенные пор неорганические пленки можно получить не только при химическом разложении, но и при реакции соединения соответствующих газов в безэлектродном тихом разряде. Процесс образования таких пленок может регулироваться в широких пределах, что является важным преимуществом по сравнению с такими методами осаждения, как пиролитическое разложение или испарение. Можно осаждать двуокись кремния из смеси газов $\text{SiH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, двуокись титана — из смеси $\text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$ и т. д. Ионизирующим агентом является электромагнитное излучение на радиочастотах, например на частоте 1 МГц. Скорость осаждения пленки на подложку площадью 10 см² может составлять от 0,1 до 1 мкм/ч.

1-10. НАНЕСЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ШООПИРОВАНИЕМ

Использование керамической технологии для получения пленок титаната бария требует применения нагревостойкой подложки, выдерживающей температуру приблизительно 1300 °С в окислительной атмосфере. Такой подложкой может служить лишь дорогостоящая платина. Вакуумное испарение таких пленок — дорогой и малопродуктивный процесс, также требующий использования платины в качестве подогревателей. Высокопродуктивным, экономичным и допускающим автоматизацию методом нанесения пленок является шоопирование [Л. 87, 88]. Пленка титаната бария толщиной порядка 30 мкм с $\epsilon > 6000$ может быть получена на стальной ленте шириной 30 мм и толщиной 0,1 мм, протягиваемой со скоростью 750 см²/мин и более.

Шоопирование можно осуществить двумя способами — распылением стержня и распылением порошка титаната бария. Оптимальный режим шоопирования при распылении стержня: ацетилен подается со скоростью $1,5 \cdot 10^{-3}$ м³/мин под давлением 15 МПа, кислород — $25 \cdot 10^{-3}$ м³/мин и 5 МПа соответственно, воздух — под

давлением 5 МПа. Скорость подачи стержня диаметром 3 мм и длиной 150 мм составляет 13 см/с; расстояние от подложки до пистолета Шоопа равно 10 см.

Этот метод позволяет получить пленки высокого качества, но повышенной толщины, с $\epsilon \leq 400$. Оптимальный режим шоопирования при распылении порошка: ацетилен — скорость подачи $54,3 \cdot 10^{-3}$ м/мин под давлением 16 МПа, кислород — $15,9 \cdot 10^{-3}$ м³/мин и 14 МПа соответственно. Размер частиц порошка приблизительно 1,2 мкм, скорость подачи порошка 40 г/мин. Этот метод обеспечивает высокую производительность процесса и возможность автоматизации. Пленка получается гладкой с $\epsilon > 800$. Можно повысить ϵ до 6000 и выше, применяя дополнительную термическую обработку во время или после шоопирования.

1-11. ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

Для получения лишнего пор покрытия из двуокиси кремния методом пиролитического разложения кремний-органических соединений толщина слоя должна быть не менее 1200 нм.

Возможно также получать более тонкое многослойное покрытие такого же качества, используя коллоидный раствор частиц двуокиси кремния. Капли коллоидного раствора периодически поступают на изолируемую поверхность, которой придается вращение с частотой 1000 об/мин. При такой частоте вращения капля растекается, создавая покрытие толщиной 10 нм. Капли поступают с интервалом 10 с, и при общей толщине покрытия 110 нм сквозные поры полностью исключаются.

Глава вторая

СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

2-1. ВВЕДЕНИЕ

Во многих, в том числе недавних фундаментальных, руководствах по оксидным пленкам на металлах рассматривались в основном свойства оксидов, образованных на металлах некоторыми способами группы А (см. гл. 1) — в первую очередь при электрохимическом и

термическом оксидировании. В последние годы в связи с бурным развитием микроэлектроники получили широкое применение в технике методы группы Б и ряд новых методов группы А.

Свойства получающихся в этом случае оксидных пленок будут рассмотрены в этой главе в сравнении со свойствами пленок, получаемых традиционными способами. Кроме того, в ряде случаев для сравнения будут приведены характеристики окислов в куске. При этом основное внимание уделяется тем видам оксидных пленок, которые получили применение в технике в качестве электроизоляционного материала и достаточно подробно описаны в литературе.

2.2. ПЛЕНКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Пленку Al_2O_3 , образованную на алюминии путем электрохимического оксидирования, удобно классифицировать на два класса: первый класс — практически сплошная пленка с большой плотностью (приблизительно 3200 кг/м^3) и малой толщиной (не более 1 мкм), полученная путем формовки алюминия в слабых, не растворяющих оксид электролитах; второй класс — пористая пленка с малой плотностью (приблизительно 2500 кг/м^3), но повышенной толщиной ($5\text{—}10 \text{ мкм}$ и выше), получаемая при анодировании алюминия в сильных электролитах [Л. 1, 89].

Из-за малой толщины оксидной пленки первого класса оценка ряда ее свойств может быть произведена лишь тогда, когда она находится в свободном состоянии. Удобнее всего снимать пленку с алюминия в 10%-ном растворе брома в метаноле. Алюминий в таком растворе полностью растворяется за $3\text{—}6 \text{ ч}$, а в растворе йода в метаноле — за $8\text{—}24 \text{ ч}$. Характер кристаллической структуры оксидной пленки ($\gamma\text{-}Al_2O_3$, бемит, гидраргилит) определяется по дебаеграммам [Л. 90]. Чем выраженнее кристаллическая структура оксидной пленки, тем лучше ее свойства при использовании в качестве диэлектрика в конденсаторе.

Помимо дифракционных исследований информацию о природе оксида можно получить, изучая действие химических реагентов путем оптических измерений, а также из измерений электрических свойств пленки. Некоторые ранние сообщения о структуре пленки (аморфная или кристаллическая) были противоречивы. Однако бо-

лее поздние работы показали, что противоречия объясняются сложностью явлений: в различных условиях могут образовываться пленки разной структуры. Обычно тонкие оксидные пленки первого класса аморфные, а толстые оксидные пленки этого же класса кристаллические. Первичная (естественная) оксидная пленка, как правило, отличается от формованной в электролите; если металл обработан горячим раствором, то эта пленка представляет собой гидратированный оксид — бёмит [Л. 2].

Оксидная пленка алюминия, образующаяся в естественных условиях и при нагреве металла, состоит из нижнего (плотного) и наружного (рыхлого) слоев. Естественный защитный слой, представляющий собой простой оксид алюминия, подобен пленке первого класса. Его толщина определяется только температурой роста подобно тому, как толщина оксидной пленки первого класса зависит от приложенного напряжения. При изменении температуры в любую сторону толщина защитного слоя изменяется до величины, предельной для данной температуры.

Защитная пленка может иметь аморфную или кристаллическую структуру в зависимости от температуры ее роста. Выше предела, необходимого для образования кристаллов Al_2O_3 , защитная пленка кристаллизуется. Зависимость между температурой и толщиной пленки линейна: ниже точки кристаллизации повышение температуры на каждые 100 К соответствует увеличению толщины на 1 нм; выше точки кристаллизации — увеличению толщины на 2,8 нм. Предельная толщина кристаллической пленки для каждой температуры постоянна.

Наружный рыхлый слой оксидной пленки образуется из защитной пленки в результате воздействия на последнюю влаги (гидратация окиси алюминия).

В отличие от защитного слоя рыхлый слой оксидной пленки проводит ток во всех направлениях подобно пористой пленке второго класса. Толщина его зависит от времени и интенсивности воздействия разрушительных факторов окружающей среды [Л. 91].

Структура оксидных пленок первого класса, как показывают рентгенографические исследования, определяется прежде всего величиной формовочного напряжения. При низких напряжениях (до 150 В) оксидные пленки имеют структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бёмит), при средних напряжениях (от 150 до 300 В) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бёмит, при высо-

ких напряжениях (свыше 300 В) γ - Al_2O_3 или смесь γ - Al_2O_3 и γ' - Al_2O_3 .

Van Geel и Schelen [Л. 20], исходя из данных рентгенографических исследований, утверждают, что структура оксидных пленок первого класса, формованных при комнатной температуре, аморфная, а при температуре 100°C образуется кристаллическая пленка модификации γ' - Al_2O_3 .

Исследование оксидных пленок первого класса толщиной до 0,05 мкм показывает отсутствие в них пор в пределах разрешающей способности электронного микроскопа. Можно только предполагать, что диаметр пор в таких оксидных слоях составляет менее 0,005 мкм [Л. 9]. Установлено, что вопреки первоначальным представлениям о гладком, плоскопараллельном оксидном слое пленка первого класса имеет отчетливо выраженную ячеистую структуру, подобную структуре пленки второго класса. Ячейки выступают своими внешними поверхностями в раствор и металл.

Подсчеты показали приблизительно одинаковое число куполов ячеек на внешней поверхности пленки и кратеров в металле. Типичная концентрация ячеек для пленки, формованной до 500 В при 20°C, составляет $1,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. С ростом напряжения, при котором формируется пленка, число ячеек снижается, а их размеры увеличиваются.

По-видимому, не имеет значения, формовалась ли пленка при постоянной плотности тока или при постоянном напряжении. Радиус ячейки приблизительно равен толщине пленки. Указанная зависимость размеров ячейки от напряжения формовки весьма сходна с аналогичной зависимостью для пленок второго класса. При увеличении толщины с ростом напряжения часть ячеек поглощается другими. В пленках на тантале, ниобии и цирконии ячеистая структура не была обнаружена [Л. 2].

Повышенная растворимость оксида в центре каждой ячейки обуславливает пористую структуру оксидной пленки второго класса, образующейся при анодировании алюминия в электролитах, растворяющих оксид.

По данным ряда авторов, оксидная пленка второго класса имеет ячеистую структуру. Ячейка состоит из поры, стенок поры и оксидной пленки первого класса у основания (рис. 2-1); при этом имеет место следующая зависимость между размерами ячейки и напряжением

анодирования

$$D = 2kU + d,$$

где D — диаметр ячейки, нм; kU — толщина стенки ячейки, нм; k — коэффициент пропорциональности, нм/В; U — напряжение анодирования, В; d — диаметр поры, зависящий от типа электролита (в серной кислоте он равен 6—12 нм, а в других электролитах может достигать 33 нм).

Толщина стенки ячейки обычно порядка 1 нм/В; оксидная пленка первого класса у основания поры имеет толщину не более 1,4 нм/В. Так как диаметр поры при прочих равных условиях от напряжения анодирования не зависит, то чем больше это напряжение, тем больше размер ячеек и меньше их число, что приводит к уменьшению относительного объема пор, который можно вычислить по формуле

$$v_{\text{отн}} = \frac{\pi}{4} \frac{d^2}{D^2}.$$

При анодировании алюминия в серной кислоте количество пор образующейся пленке не зависит от длительности процесса: оно увеличивается с повышением температуры электролита и уменьшается с увеличением плотности тока. По различным данным на 1 мм² приходится от 10⁷ до 10⁹ пор, объем их достигает 13—36% объема оксидной пленки. Чем больше пор, число которых определяется температурой, концентрацией электролита и напряжением анодирования, тем выше гибкость оксидной пленки. В сравнении с анодированием в серной кислоте в щавелевой и хромовой кислотах количество пор резко уменьшается, в то время как эффективный радиус пор увеличивается [Л. 1].

Анодирование переменным током сопровождается увеличением количества и объема пор, что, вероятно, связано с большим разогревом электролита. Анодированные пленки, полученные в серной кислоте, имеют относительно однородную пористость, т. е. размер всех пор в основном одинаков с отклонением $\pm 0,5$ нм. При этом чем ниже температура, тем однороднее размеры пор. Подобные данные были получены и при определении пористости анодированной пленки по адсорбции *n*-бутана при 0 °С и криптона при —195,8 °С.

После тщательной промывки (для удаления остатков электролита) и сушки оксидная пленка второго класса

с успехом может быть использована для изоляции обмоточных проводов и других подобных изделий (подробнее — см. гл. 4). Чаще всего для этой цели используются пленки толщиной 5—6 мкм. Пористая структура этих пленок определяет их относительно высокую гибкость, но также и малую влагостойкость и невысокую электрическую прочность.

Сопротивление пленки, отнесенное к единице поверхности, при комнатной температуре и нормальной относительной влажности воздуха составляет обычно несколько сотен мегом на сантиметр, а при относительной влажности, равной нулю, — приблизительно в 50 раз выше. Эти сравнительно высокие значения сопротивления получаются, если в качестве второго электрода используется алюминиевая фольга, прижатая к поверхности пленки; если же вторым электродом является металл, нанесенный на пленку путем испарения в вакууме, значения сопротивления получаются значительно меньше, так как испаренный металл проникает в поры пленки. Эффективное значение пробивного напряжения пленки указанной толщины составляет около 150 В; во влажной атмосфере пробивное напряжение снижается.

Если анодированный алюминий погрузить на несколько минут в кипящую воду или раствор соли, то оксидная пленка частично гидратируется, причем окись алюминия Al_2O_3 переходит в гидроокись $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (бёмит), что приводит к закрытию пор (так как окись алюминия при переходе в гидроокись увеличивает свой объем, пористость пленки при гидратировании может уменьшиться в 10—20 раз), улучшению водостойкости и коррозионной стойкости покрытия. Пробивное напряжение гидратированных оксидных пленок второго класса значительно выше, чем негидратированных (для пленок толщиной 5—6 мкм порядка 200—400 В). Однако сопротивление гидратированной пленки примерно в 50—100 раз ниже, чем

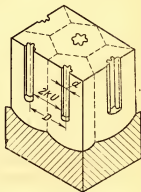


Рис. 2-1. Строение оксидной пленки второго класса.

негидратированной, при измерении в равных условиях. Кроме того, после гидратирования пленка становится более хрупкой, поэтому гидратирование более пригодно для алюминиевых предметов, не подвергающихся изгибам (например, предметов с декоративными покрытиями), чем для обмоточных проводов, где достаточная гибкость является необходимым свойством покрытия.

Двойная (комбинированная) оксидная пленка, образованная вначале анодированием в водном растворе щавелевой кислоты, а затем формовкой в водном растворе борной кислоты, имеет значительно меньше дефектов, чем сплошная [Л. 92]. Оксидирование в щавелевой и в борной кислотах производилось при одинаковой плотности тока 2 мА/см^2 . После достижения необходимого формовочного напряжения последнее поддерживалось постоянным, пока ток формовки не снижался в 400 раз. Исследовалось влияние материала второй обкладки на полярность конденсатора, образованного двойной оксидной пленкой. Если вторым электродом служил алюминий, золото или углерод, конденсатор становился практически неполярным.

Толщина оксидного слоя является важным исходным параметром, от точности определения которого зависит точность измерения многих других параметров оксидной пленки. В связи с этим остановимся подробнее на методах определения толщины пленок первого и второго класса.

1) Количество образовавшейся оксидной пленки первого класса определяют путем взвешивания образца до и после оксидирования. Для подсчета толщины пленки необходимо определить плотность образовавшегося слоя Al_2O_3 , например, пикнометрическим методом (металл предварительно растворяется в смеси 1 части брома и 12 частей безводного метилового спирта).

2) Толщину тонких слоев оксидной пленки первого класса определяют оптическим (интерференционным) методом, для чего необходимо знать показатель преломления пленки, который можно найти, либо создавая взвесь Al_2O_3 в жидкости с равным показателем преломления, либо, без снятия пленки с алюминия, определяя для нее угол Брюстера. Измерение толщины оксидной пленки (не снимая ее с металла) с точностью до 1% можно осуществить с помощью спектрофотометрического нахождения длин волн, при которых в результате интер-

ференции имеет место минимальная интенсивность отражения при угле падения луча, близком к нормальному.

Толщину весьма тонких оксидных пленок измеряют, основываясь на существовании характеристических интерференционных цветов для пленок, окисированных в электролите. Измерение производится путем снятия оксидной пленки с части образца и нанесения соответствующего барьерного слоя (толщиной в несколько десятых или сотых долей микрона) на весь образец, после чего сравниваются цвета пленок на обеих частях образца. Толщина пористых оксидных слоев может быть определена с помощью оптического микроскопа по интерференционным цветам, сравниваемым с помощью интерферометра со стандартным образцом, на который нанесены оксидные пленки разных толщин.

Можно использовать ступенчатый клин из оксидной пленки, который создается при формовке алюминиевого образца до небольших значений тока утечки с вытягиванием образца из электролита на определенное расстояние перед каждым повышением напряжения. Для улучшения отражения от поверхности на оксидную пленку рекомендуется наносить слой платины толщиной 10^{-6} см. При рассмотрении пленки в монохроматическом свете обнаруживаются темные линии в местах поглощения света, по которым находится толщина пленки, если известен ее коэффициент преломления. Для получения клина с монотонно увеличивающейся толщиной производят формовку при постоянной плотности тока и непрерывном вытягивании образца из электролита.

3) Толщину оксидной пленки первого класса определяют, измеряя ее емкость (например, мостовым методом), если известна диэлектрическая проницаемость оксида. Поскольку непосредственное определение диэлектрической проницаемости является сложной задачей, удобнее находить ее по емкости оксидной пленки, когда толщина пленки уже известна.

4) Весьма точно толщину оксидной пленки h определяют путем измерения сопротивления тонкой алюминиевой проволоки при электрохимическом окисировании. В этом случае

$$h = \frac{M\delta}{4A\Delta} r \frac{\Delta R}{R},$$

где M — молекулярная масса оксида; A — атомная масса алюминия; δ , Δ — плотности алюминия и оксида соответ-

ственно; r — начальный радиус проволоки; R — конечное сопротивление проволоки; ΔR — изменение сопротивления проволоки.

5) Еще один способ определения толщины пленки первого класса заключается в следующем. Кусочки оксидной пленки, получающиеся после растворения оксидированного алюминия, накладываются на стеклянную пластинку. Затем оксидная пленка и стеклянная пластинка покрываются слоем серебра, поверх которого накладывается вторая серебряная стеклянная пластинка. Толщину оксидной пленки определяют затем непосредственно, измерив толщину воздушного слоя интерференционным методом.

Тонкие оксидные пленки значительной площади в свободном состоянии могут быть получены следующим методом. Перед формовкой алюминиевая фольга сплющивается под прессом. После формовки с одной стороны фольги оксидная пленка удаляется. Фольга промывается в дистиллированной воде, сушится и обрабатывается кислотой для растворения Al. Оставшаяся оксидная пленка промывается, сушится и зажимается между двумя металлическими кольцами. Оксидная пленка прозрачна, бесцветна и обладает очень большой прочностью. При толщине 20—25 молекул оксидная пленка выдерживает значительные усилия при монтаже. Пленка чрезвычайно однородна; отклонение по толщине в пределах всей площади не превышает одной молекулы. Удавалось получить пленки из Al_2O_3 толщиной 0,025 мкм диаметром до 5 см.

6) Для определения толщины оксидных пленок второго класса используют косвенный метод, основанный на существовании линейной зависимости между толщиной оксидной пленки h и пробивным напряжением U_p . Для пробоя на образец подается переменное напряжение промышленной частоты. Индикатором пробоя служит вольтметр, подключенный между анодированным алюминием и прижатым к оксидной пленке электродом.

Градуировку приборов этого типа в микронах толщины оксидной пленки следует производить с учетом состава оксидированного металла, режима анодирования и давления, оказываемого электродом на поверхность оксидной пленки. На величину пробивного напряжения влияет наличие дефектов на поверхности анодированного металла, что следует учитывать при измерениях. Оказы-

вает влияние и влажность пленки, поэтому перед испытанием пленку следует хорошо просушить.

Коэффициент пропорциональности U_n и h зависит от режима анодирования. Например, если анодирование производится в 18%-ном водном растворе серной кислоты при 18 °C, а образец затем выдерживается в дистиллированной воде при 95 °C в течение приблизительно 30 мин, этот коэффициент равен $47 \cdot 10^3$ В/мм в диапазоне толщин $h = 3 \div 30$ мкм.

7) Толщину пленок второго класса определяют также с помощью микроскопа путем последовательного фокусирования поверхности пленки и поверхности металла. Можно определять толщину пленки на поперечном микрошлифе с помощью предварительно откалиброванного окуляр-микрометра металлографического микроскопа.

8) Для измерения толщины пленки второго класса, нанесенной на плоский образец, достаточно определить разность толщин образца до и после снятия оксидной пленки. Измерение толщины в этом случае осуществляется с помощью ультрамикрометра или оптиметра. Снятие пленки производят в водном растворе ортофосфорной кислоты ($45 \cdot 10^3$ г/м³) и хромового ангидрида ($20 \cdot 10^3$ г/м³) при 85—95 °C.

9) Из числа других способов определения толщины пленок отметим способ, основанный на применении радиоактивных изотопов, вводимых в состав пленки.

Одним из важнейших параметров, влияющих на качество изоляции оксидных пленок, является пористость.

Пористость пленок изучается различными методами.

Наиболее простым из них является наполнение анодных пленок маслом. Этот метод определения состоит в следующем: анодированные образцы погружаются на 20 мин в нагретое до 100—105 °C нефтяное масло (плотность 891 кг/м³). После стекания масла поверхность образца досуха протирается фильтровальной бумагой. По массе масла, поглощенного пора́ми пленки, определяется объем пор:

$$\beta = p / (\gamma h S),$$

где β — пористость пленки, % к общему объему пленки; p — масса масла, адсорбированного пора́ми пленки, кг; γ — плотность масла, кг/м³; h — толщина пленки, м; S — площадь поверхности образца, покрытая анодированной пленкой, м².

Отношение объема пор к объему пленки, т. е. пористость, увеличивается в прямой зависимости от температуры электролита при анодировании. Объем пор в пленках, полученных при температуре электролита в пределах от 5 до 30 °С, составляет 16—43%. При дальнейшем повышении температуры электролита относительная пористость пленки уменьшается, вероятно, в результате растворения верхних, наиболее пористых слоев пленки. Определение пористости методом наполнения имеет тот недостаток, что в качестве адсорбируемого вещества применяется масло, имеющее относительно большие размеры молекул, вследствие чего очень мелкие поры этим методом не могут быть выявлены.

Для определения пористости применим также адсорбционный метод исследования, позволяющий определить величину удельного объема пор по величинам их эффективных радиусов. В основе указанного метода лежит способность анодированной пленки, представляющей собой пористое тело, обратимо адсорбировать газообразное или жидкое вещество, не вступая с ним в химическое взаимодействие. Для этой цели образец с анодной пленкой в вакууме приводится в контакт с адсорбируемым веществом и измеряется изменение давления в системе.

Электропроводность окиси алюминия исследовалась неоднократно, и было предложено несколько объяснений наблюдаемых явлений. Причина расхождения экспериментальных результатов связана с особенностями измерения проводимости материалов, обладающих высоким сопротивлением. В частности, для получения надежных экспериментальных данных необходимо использовать охранный электрод для отвода составляющих тока утечки через газовую фазу [Л. 93]. Измерения в этих условиях показали, что электропроводность как чистого оксида Al_2O_3 , так и с примесями Co^{++} и Mg^{++} существенно ионная, причем носителями заряда являются ионы алюминия, когда кристалл находится в кислородосодержащей атмосфере. Влияние водорода на электропроводность Al_2O_3 нуждается в дополнительных исследованиях.

Подробное исследование электропроводности оксидных пленок в электролите было проведено, в частности, японскими учеными Ando K. и Hirai H. [Л. 27]. Они показали, что кривая зависимости удельной проводимости оксидной пленки σ от напряженности электрического поля E может быть разделена на три участка: а) участок весьма

сильных полей, где ионный ток превосходит электронный ток; б) участок сильных полей, где электронный ток подчиняется закону Пуля—Френкеля; в) участок слабых полей, где проводимость зависит от состояния поверхности раздела между электролитом и оксидной пленкой. Влияние коллоидных металлических примесей, находящихся в оксидной пленке, на зависимость $\sigma = f(E)$ проявляется на участке «б». Это влияние можно описать математически с качественным приближением к экспериментальным данным, если учесть неравномерное распределение электрического поля внутри оксидной пленки.

Значительное влияние на сопротивление изоляции оксидной пленки (в сторону снижения) оказывает присутствие в электролите разрушающе действующих на оксид ионов (например, ионов хлора).

Если пленка образована на монокристалле алюминия, ее удельное сопротивление, измеренное в электролите, достигает 10^{15} Ом·см при напряженности электрического поля, равной $5 \cdot 10^6$ В/см [Л. 27].

Имеющиеся в литературе данные об удельной проводимости σ куска окиси алюминия в модификации α - Al_2O_3 (монокристалл или поликристаллическая форма) отличаются друг от друга — диапазон расхождения достигает 6 порядков; энергия активации свободной окиси алюминия колеблется по литературным данным от $0,4 \times 10^{-19}$ до $0,6 \cdot 10^{-19}$ Дж (0,25—3,8 эВ). Различия объясняются наличием неконтролируемых примесей в образцах, а также различием методов измерений. Монокристаллы (сапфир) имеют малую величину σ , причем проводимость вдоль оси кристалла больше, чем в перпендикулярном направлении. «Чистая» поликристаллическая окись алюминия имеет электронную проводимость:

Нагревание Al_2O_3 в вакууме и в воздухе свидетельствует, что при температурах, меньших 450°C , окись алю-

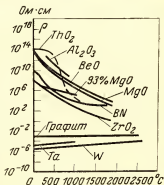


Рис. 2-2. Зависимость удельного сопротивления некоторых нагревостойких материалов от температуры.

миния является полупроводником *n*-типа. Al_2O_3 с примесями при высоких температурах имеет смешанную проводимость (электронную и ионную). У пористых образцов большую роль играет поверхностная проводимость, о чем косвенно свидетельствуют измерения σ образцов, имеющих одинаковую поверхность и разные объемы. Температурные зависимости σ показывают, что ширина запрещенной зоны в Al_2O_3 равна $8 \cdot 10^{-19}$ Дж (5 эВ).

Высокое удельное сопротивление окиси алюминия при повышенных температурах иллюстрирует рис. 2-2, на котором представлена температурная зависимость удельного сопротивления Al_2O_3 и для сравнения еще нескольких оксидов, а также безокисловой керамики—нитрида бора. Лишь в области температур выше 2000°C нитрид бора имеет наибольшее удельное сопротивление.

Таблица 2-1

Плотность окиси алюминия

Модификация	Плотность, кг/м ³
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд)	3965
Алюминоксид	3780
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3300
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3470
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученная формовкой алюминия в слабых электролитах	3619
Оксидная пленка, полученная при анодировании в сильных электролитах	2500—2800
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученная обезвоживанием $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2400
$\xi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученная высаживанием из литиевых расплавов	3600

Плотность различных модификаций окиси алюминия приведена в табл. 2-1 [Л. 2, 282]. Температура плавления чистой окиси алюминия равна $2015 \pm 15^\circ\text{C}$. Рабочая температура изделий из алунада или алюминоксида (изоляторы, тигли, различные лабораторные приспособления) может составлять $1600\text{—}1800^\circ\text{C}$ (для фарфора — менее 1300°C). Твердость по Моосу для алюминоксида равна 9, для алуноводых шлифовальных кругов — от 9 до 9,5. Предел прочности при сжатии алюминоксида составляет 600 МПа.

Следует отметить относительно высокое значение удельной теплопроводности (λ_T) Al_2O_3 , приближающееся

Таблица 2-2

Удельная теплопроводность различных материалов

Наименование	λ_T , Вт/(см·К)	Наименование	λ_T , Вт/(см·К)
Воздух (в малых зазорах)	0,0005	Кристаллический кварц (SiO_2)	0,125
Битум	0,0007	Графит	0,182
Бумага	0,0010	Карборунд (SiC)	0,205
Лакоткань	0,0013	Оксид алюминия (Al_2O_3)	0,30
Гетинакс	0,0035	Оксид магния (MgO)	0,36
Плавленный кварц (SiO_2)	0,0125	Железо	0,68
Фарфор	0,016	Оксид бериллия (BeO)	2,18
Стеатит	0,022	Алюминий	2,26
Двуокись титана (TiO_2)	0,065	Медь	3,90

к значениям λ_T металлов. В табл. 2-2 для сравнения приведены значения λ_T ряда электронизоляционных, полупроводниковых и проводниковых материалов.

С повышением температуры теплопроводность Al_2O_3 падает.

Пробой оксидных пленок первого класса в электролите может иметь различные стадии в зависимости от условий. Различают главным образом два эффекта, связанные с пробоем оксидированного алюминия в электролите: 1) равномерное свечение, наблюдающееся в процессе роста оксидной пленки и не вызывающее разрушения диэлектрика, 2) искрение (большое число искр малой продолжительности), наблюдающееся при достижении напряжения искрения $U_{\text{и}}$ как в процессе образования оксидной пленки первого класса, так и при работе электролитического конденсатора, в котором пленка используется в качестве диэлектрика. Напряжение $U_{\text{и}}$ ограничивает максимальную толщину оксидной пленки, которая может быть достигнута при оксидировании, и верхний предел рабочего напряжения электролитического конденсатора. При напряжениях, превышающих $U_{\text{и}}$, электронизоляционные свойства оксидной пленки значительно ухудшаются. При напряжениях ниже $U_{\text{и}}$ можно под микроскопом наблюдать начальную стадию искрения, так называемую субискрение.

Свечение, возникающее при оксидировании алюминия, равномерно даже при наблюдении под микроскопом

(например, при увеличении в 200 раз). Интенсивность свечения незначительна при низких напряжениях и возрастает по экспоненциальному закону с увеличением напряжения (при постоянной плотности тока). Обычно свечение возникает при образовании оксидной пленки, однако вспышка света наблюдается также при изменении полярности оксидированного образца. Это явление связывают с возбуждением люминесцентных примесных центров, имеющих внутри оксидной пленки. Оксидные пленки, формованные при наличии свечения, хуже, чем в том случае, когда свечение отсутствует.

Напряжение U_n примерно пропорционально логарифму удельного сопротивления электролита (для слабых водных растворов). Такой же закон наблюдается при образовании искр на платиновом электроде, погруженном в электролит. При неизменном удельном сопротивлении ρ электролита напряжение U_n несколько выше у металла, оксидированного в другом электролите при высоком напряжении, нежели у неоксидированного металла. Напряжение U_n зависит от температуры электролита, повышаясь с ростом температуры при $\rho = \text{const}$, и от давления.

Искрение вряд ли можно объяснить природой оксидной пленки; оно возникает, по-видимому, в порах и трещинах, пронизывающих оксидную пленку [Л. 123]. На основании этого предположения, однако, трудно получить логарифмическую зависимость между U_n и ρ .

Субискрение наблюдается только при оксидировании алюминия, у других вентильных металлов оно отсутствует. Искры обнаруживаются под микроскопом, при этом наилучшее увеличение составляет около 50; при большем увеличении поле видимости становится весьма малым. Напряжение субискрения пропорционально $\log \rho$. С повышением чистоты металла напряжение субискрения увеличивается, стремясь к U_n . Имеются указания на то, что субискрение связано с кристаллизацией в оксидной пленке.

Пробивное напряжение $U_{пр}$ сухих оксидных пленок второго класса средних толщин, нанесенных на гибкую алюминиевую подложку, не более 100—300 В, на жесткой подложке оно больше (до 320—880 В). Оксидные пленки толщиной до 0,5 мм имеют пробивное напряжение порядка 10 кВ.

Irgesberger [Л. 94] изучал оксидные пленки, полученные при электрохимическом оксидировании образцов толщиной 1,5—4,5 мкм в 20%-ном водном растворе H_2SO_4 в течение 15—60 мин при плотности тока 1,5 А/дм². Оксидная пленка гидратировалась затем в кипящей дистиллированной воде. Толщина оксидной пленки определялась путем микроскопического исследования поперечного среза оксидированных образцов. Сухая оксидная пленка толщиной 4—25 мкм, нанесенная на пяти различных по составу алюминиевых образцах, имела $U_{\text{пр}} = 225 \div 2130$ В. При одинаковых толщинах $U_{\text{пр}}$ колеблется в отношении 1:2,26 (для толстых оксидных пленок) и 1:1,15 (для тонких оксидных пленок). На краях образцов $U_{\text{пр}}$ равно 94—58%, а на перегибах 67—29% $U_{\text{пр}}$, измеренного в середине образца. После обработки пламенем или при увлажнении $U_{\text{пр}}$ существенно снижается. Пробивное напряжение резко снижается при механических повреждениях. В зависимости от контактного давления $U_{\text{пр}}$ снижалось с 310 В при 0,1 Н до 245 В при 1 Н и 55 В при 40 Н. В другом случае $U_{\text{пр}}$ при давлении 1 Н составляло 255 В, а при 40 Н — 80 В. При нагревании образцов до температуры свыше 150 °С в оксидной пленке возникают трещины из-за различия температурных коэффициентов расширения оксидной пленки и металла.

При экспериментальном исследовании зависимости электрической прочности от толщины пленок окиси алюминия, полученных плазменным оксидированием, было показано, что в интервале толщин 1,5—60 нм эта зависимость имеет степенной характер $E_{\text{пр}} \approx d^{-0,25}$ и не зависит от температуры.

В. Ф. Корзо исследовал аналогичную зависимость для пиролизически выращенных пленок Al_2O_3 в интервале толщин 50—600 нм. Было показано, что в первом приближении экспериментальная кривая $E_{\text{пр}}(d)$ складывается из двух участков, описываемых при малых толщинах степенной зависимостью вида $E_{\text{пр}} \approx d^{-\alpha}$, где $\alpha = 0,2 \div 0,8$, а при $d > 200$ нм — обратной логарифмической зависимостью $E_{\text{пр}} \approx \ln^{-\beta} d$. Другие авторы в диапазоне толщин $2 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ Å на пленках Al_2O_3 наблюдали степенную зависимость, пропорциональную $d^{-0,5}$.

В. Ф. Корзо в более поздней работе [Л. 85] исследовал более широкий диапазон толщин пленок окиси алюминия — от 40 до 1500 нм. Пленки выращивались разложе-

нием паров ацетилацетоната алюминия в плазме высокочастотного разряда. Электрические измерения проводились на симметричных сандвич-структурах $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$. Высота потенциального барьера для оксидных пленок достигала 1,3 В со стороны нижнего электрода и 1,8—2 В со стороны верхнего электрода. В большинстве случаев вольт-амперные характеристики обнаруживали заметную униполярность. Исследования, проведенные

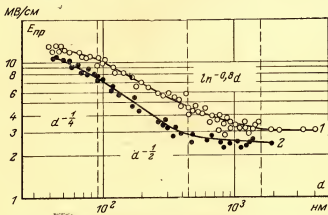


Рис. 2-3. Зависимость электрической прочности от толщины пленок Al_2O_3 , выращенных разложением паров ацетоната алюминия в плазме ВЧ разряда.

1 — полярность верхнего электрода отрицательная; 2 — полярность верхнего электрода положительная; пунктиром указаны области с различным законом изменения $E_{пр}(d)$.

методом сквозной диффузии электронов, обнаружили, что оксидные пленки по своей структуре соответствуют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Удельное сопротивление пленок равно $(3-8) \times 10^{16}$ Ом·см. Экспериментальная зависимость напряженности поля пробоя пленок Al_2O_3 от толщины приведена на рис. 2-3.

В подавляющем большинстве случаев пробой тонких диэлектрических пленок начинается в дефектных местах или областях с повышенной напряженностью электрического поля, поэтому, исследуя поверхность пробитых образцов, можно наблюдать отдельные точки и пятна, которые при большом увеличении представляют собой кратеры с выгоревшим в местах прохождения лавины электродом. Визуальное наблюдение развития лавины

затруднено из-за высокой скорости протекания процесса в диэлектрике. Возможны, однако, случаи, когда пробой тонких диэлектриков с напыленными электродами представляет собой комбинацию точечных пробоев в «слабых местах», переходящих в поверхностный разряд по дефектам на границе диэлектрика с анодом. Если число таких дефектов велико, а скорость развития лавины по дефектам достаточно мала, то можно с помощью скоростной съемки наблюдать характер развития лавины в диэлектрике. В. Ф. Корзо [Л. 86] осуществил фотографирование пробоя пиролитических пленок окиси алюминия специальной кинокамерой, дающей около 10^5 снимков в секунду.

Pratt [Л. 283] изучал свойства Al_2O_3 , полученной высокочастотным распылением. Для пленок толщиной от 90 до 800 нм электрическая прочность изменялась от 8

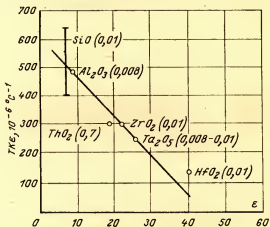


Рис. 2-4. Зависимость ТК ϵ оксидных пленок от их диэлектрической проницаемости. Значения $\lg \delta$ для каждого диэлектрика указаны в скобках.

до 2 МВ/см, причем закон изменения средней электрической прочности от толщины имел следующий вид: $E \sim d^{-0,66}$; для пленок с диапазонами толщин 1,5—60 и 300—2500 нм $E \sim d^{-0,25}$ и $E \sim d^{-0,25}$ соответственно. Электрическая прочность тонких пленок составляла 4—10 МВ/см, а толстых — 2,3—8,7 МВ/см. Удельное сопротивление пленок превышало 10^{17} Ом·см (измерение производилось

при напряжении 5—70 В для пленки толщиной 600 нм и при 1—16 В для 200 нм). Это значение согласуется с удельным сопротивлением алюминоксида в куске (10^{17} Ом·см) и алюминоксида, испаренного электронным лучом (10^{16} Ом·см).

Диэлектрическая проницаемость Al_2O_3 в куске при комнатной температуре равна 12,3 [Л. 282]. Оксидная пленка первого класса, формованная на алюминии в слабых электролитах, имеет $\epsilon=10$ [Л. 9] (по данным других исследователей 8,7 [Л. 143] и 8,3 [283]). Среднее значение ϵ для пленки Al_2O_3 , полученной высокочастотным распылением, равнялось 8,55 по сравнению с 7,9 при испарении алюминоксида электронным пучком.

Campbell [Л. 95] отмечает, что существует общая закономерность между ТК ϵ оксидной пленки и ее диэлектрической проницаемостью при одинаковом уровне диэлектрических потерь. Эта закономерность приведена на рис. 2-4 (значение $\lg \delta$ для каждого диэлектрика указано в скобках).

2-3. ПЛЕНКА ОКСИД ТАНТАЛА

В табл. 2-3 приведены данные, показывающие связь между цветом и толщиной пленки, формованной на тантале при разных напряжениях при комнатной температуре. Приближенное значение плотности оксида, определенное без снятия пленки методом гидростатического взвешивания, равно $7930 \pm 3\%$ кг/м³. Значение ϵ оксида на частоте 1 кГц равно 27,6. Предельная ошибка, с которой определено это значение, составляет $\pm 5\%$.

Таблица 2-3

Связь между цветом и толщиной пленки, формованной на тантале

Формовочное напряжение, В	Толщина пленки Ta_2O_5 , нм	Цвет пленки
30	45	Синий
70	105	Желтый
90	135	Красный
100	150	Синий
130	195	Желтый
160	240	Красный
180	270	Зеленый
240	360	Красный
270	405	Зеленый

По данным Masing, Vilins и Young [Л. 96] $\operatorname{tg} \delta$ оксидных пленок не зависит от частоты на звуковых частотах, однако величина $\operatorname{tg} \delta$ зависит от условий формовки. На инфразвуковых частотах $\operatorname{tg} \delta$ возрастает с понижением частоты и на его значение влияет величина анодного поляризующего напряжения.

Б. Г. Каров [Л. 97] отмечает, что для оксидных пленок, формованных на тантале, $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается с ростом частоты в звуковом диапазоне медленнее, чем следует ожидать, если считать, что потери обусловлены омической проводимостью. Предполагается, что явление связано с наличием в оксидной пленке релаксационных диэлектрических потерь на низких частотах, обусловленных объемными или поверхностными зарядами.

Dreiner [Л. 98] наблюдал разряд оксидных пленок на тантале. Он подтвердил, что зависимость остаточного разрядного тока $i_{\text{ост}}$ танталовых электролитических конденсаторов описывается следующей, ранее установленной формулой:

$$i_{\text{ост}} = b U_{\text{ch}} C / t^n,$$

где b — коэффициент; U_{ch} — заряжающее напряжение; C — емкость на звуковой частоте; t — время; n — показатель степени, который изменяется в пределах от 0,93 до 1,07; $i_{\text{ост}}$ — ток, который превышает идеальный разрядный ток, обусловленный постоянной времени конденсатора C , разряжающегося на сопротивление R . Для напряжений вплоть до $2/3$ от формовочного $b = 0,014$; $i_{\text{ост}}$ с ростом температуры увеличивается, причем энергия активации равна $10,45 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Если конденсатор зарядить, а затем разрядить и разомкнуть полюсы, на них появляется остаточное напряжение, прямо пропорциональное $\ln t$ вплоть до напряжения порядка 1 В, но затем зависимость отклоняется от линейной, что связано с особенностями процессов переноса внутреннего заряда. Подтверждается, что природа остаточного напряжения и остаточного тока одна и та же.

Если оксидную пленку осветить в процессе разряда, наблюдаются два вида фотоэффекта: переходный фотоэффект при λ от 320 до 600 нм и стационарный фотоэффект, в большинстве случаев имеющий место при λ короче 300 нм. Рассматривается несколько моделей явления, приводящих к обратно пропорциональной зависимости $i_{\text{ост}}$ от t . Предпочтение отда-

ется предположению, что положительный пространственный заряд возникает внутри оксидной пленки в процессе зарядки конденсатора. Этот пространственный заряд создает два противоположно направленных внутренних поля, и $i_{\text{ост}}$ является разностью двух токов, протекающих в противоположных направлениях. Ток $i_{\text{ост}}$ нейтрализует пространственный разряд. Облучение в процессе заряда и разряда конденсатора влияет на поле пространственного заряда.

Pulfrey, Wilcox и Young [Л. 99] исследовали диэлектрические характеристики оксидных пленок, формованных на тантале, используя данные измерений на постоянном токе, на переменном токе (мостовым методом) и по реакции пленки на единичное напряжение. В качестве второго электрода использовалось золото или индий. Обнаружено, что переходные характеристики оксидной пленки пропорциональны t^{-n} , где $n=0,9 \div 1$ в зависимости от условий. Пользуясь прямым преобразованием Фурье, по переходным характеристикам пленки можно вычислить передаточные характеристики, которые связаны с компонентами комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon'(\omega) = \frac{1}{C_0} \int_0^{\infty} \Phi(t) \cos \omega t dt + \frac{C_a}{C_0};$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{C_0} \int_0^{\infty} \Phi(t) \sin \omega t dt + \frac{G}{\omega C_0},$$

где C_a — емкость образца на очень высоких частотах; C_0 — геометрическая емкость; G — проводимость на постоянном токе; ω — круговая частота.

В результате вычислений найдено, что $\epsilon''(\omega)$ меняется как ω^{n-1} . Таким образом, при $n=0,9$ $\epsilon''(\omega)$ пропорциональна $\omega^{-0,1}$, а при $n=1$ ϵ'' не зависит от частоты. Частотные характеристики оксидной пленки, найденные по переходным характеристикам, позволяют оценить поведение оксидной пленки на частотах, намного меньших частот, при которых можно пользоваться мостовыми методами измерения. При небольших ступеньках напряжения диэлектрическая проницаемость оксидной пленки, вычисленная по переходным характеристикам, в основном согласуется со значениями, полученными путем экстраполяции частотных зависимостей, снятых мосто-

вым методом на переменном токе. Обнаруженные отклонения объясняются эффектами, связанными с пространственным электронным зарядом. При температурах ниже комнатной отношение ϵ''/T постоянно, как и следует ожидать, исходя из теории Дебая и учета времени релаксации, которое определяется процессами теплового возбуждения с почти равномерным распределением энергии активации.

Наклон зависимости десятичного логарифма тока от квадратного корня из приложенной напряженности постоянного электрического поля соответствует значениям, полученным, исходя из механизма проводимости по Шоттки (при положительной полярности танталового электрода) или по Пулю—Френкелю (при отрицательной полярности танталового электрода). Отмечается, что зависимость диэлектрических потерь от предыстории пленки и соответствующие изменения в ионной проводимости наводят на мысль о том, что механизм явления связан с перескоком ионов. Однако малые значения энергии активации, необходимые для объяснения результатов при низких температурах, и, кроме того, некоторые количественные изменения при этих температурах говорят в пользу электронной природы процесса. Более вероятно, что как в однородных, так и в дефектных пленках проявляются оба процесса. Превышение значений, полученных по переходным характеристикам, над значениями, полученными мостовыми методами, объясняются рассасыванием инжектированного пространственного заряда электронов. Этот же пространственный заряд обуславливает ряд отклонений при измерении проводимости на постоянном токе.

Klein [Л. 100] изучал электрический и тепловой пробой тонких пленок, в том числе и Ta_2O_5 , формованных на тантале, на самовосстанавливающихся образцах. Эффект самовосстановления обеспечивался нанесением на диэлек-



Рис. 2-5. Схематическая зависимость тока от напряжения в окисно-металлических конденсаторах.

U_B — напряжение электрического пробоя, при котором частота пробоев мала; $U_{d.m.}$ — напряжение теплового пробоя.

трик тонкой, толщиной 100—200 нм, пленки металла, который испаряется в точках пробоя. Каждый образец допускает наблюдение нескольких тысяч отдельных пробоев. Тепловой пробой возникает в результате увеличения проводимости под действием выделяющегося джоулева тепла. При повышении напряжения, приложенного к образцу через сопротивление, большее 10 кОм, число пробоев в единицу времени увеличивается с ростом напряжения. После выдержки определенного напряжения в течение 5—30 мин пробой прекращается; это означает, что слабые места в оксидной пленке устранены. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к росту тока, причем после достижения некоторого напряжения U_{dm} возникает участок отрицательного сопротивления и при напряжении, соответствующем точке D , происходит тепловое разрушение (см. рис. 2-5, на котором схематически показана зависимость логарифма тока от напряжения).

Klein показал, как вычислить напряжение U_{dm} с высокой точностью. Электрический пробой связан с увеличением проводимости в канале под действием электронной лавины. Разрушение наступает при рассеянии в области канала энергии электростатического поля, накопленной в образце. Электрический пробой носит статистический характер. В противоположность концепции, согласно которой существует определенное значение пробивной напряженности поля, в некоторых оксидах электрический пробой может иметь место в широком диапазоне напряженностей электрического поля. Частота пробоев почти экспоненциально зависит от напряженности поля и температуры. Напряжение электрического пробоя U_B , для которого частота пробоев еще не очень велика, меньше напряжения теплового пробоя U_{dm} .

Howard и Smith [Л. 101] изучали влияние температуры и длительности приложения напряжения на величину пробивного напряжения пленок Ta_2O_5 в оксидно-полупроводниковом конденсаторе. Авторы приходят к заключению, что пробой в диэлектрике носит тепловой характер.

Yamazaki, Nakamura и Nishimura [Л. 102] обнаружили, что диэлектрические потери в оксидной пленке, образованной на поверхности катодно распыленного чистого тантала, проходят через максимум при частоте 10^{-4} Гц, что, возможно, связано с проводимостью за счет отдель-

ных ионов тантала. С повышением температуры максимум потерь смещается в сторону более высоких частот без изменения величины максимума. Энергия активации, рассчитанная по температурным зависимостям потерь, возрастает на низкочастотной части кривой. На высоких частотах ТК ϵ становится примерно постоянным. Установлено, что концентрация примесей в Ta_2O_5 достигает 10^{18} — 10^{19} см $^{-3}$.

Goldstein и Leonhard [Л. 81] отмечают, что оксидные пленки, полученные методом реактивного распыления, превосходят по качеству оксиды, полученные анодным окислением. Пленка Ta_2O_5 , осажденная на стеклянной подложке высокочастотным распылением, однородна и аморфна. Кристаллической фазы не обнаружено при повышении температуры подложки до 500°C. Пленка Ta_2O_5 , полученная высокочастотным распылением, имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon=25$ по сравнению с 27 при испарении электронным пучком, 25—50 при реактивном распылении и 30—50 при плазменном окислении.

Окислирование в трех различных электролитах давало значения ϵ , равные: 21,2, 28,9 и 33,2. Значение ϵ Ta_2O_5 в куске равнялось 65 для α -модификации и 24 для β -модификации. Величина $tg \delta$ пленок, полученных высокочастотным распылением, уменьшалась монотонно с ростом толщины пленок от значения, равного 3,65% для пленок толщиной менее 100 нм до 0,39% для пленок толщиной от 200 до 1500 нм. Электрическая прочность таких пленок изменялась от 4 до 0,5 МВ/см при увеличении толщины от 150 до 1500 нм. Средняя электрическая прочность пленки менялась обратно пропорционально толщине. У пленок, полученных высокочастотным распылением, в диапазоне температур от —30 до 125°C ТК ϵ составлял $350 \cdot 10^{-6}$ °C $^{-1}$. Удельное сопротивление пленки, измеренное при напряжениях 1—15 В, равнялось соответственно 10^{15} — 10^{12} Ом · см.

Токи утечки через пленку Ta_2O_5 , полученную высокочастотным распылением, на несколько порядков больше, чем через другие оксидные пленки. Кроме того, конденсаторы Al— Ta_2O_5 —Al полярные: когда верхний электрод подключен положительно, ток утечки в полтора раза меньше, чем при отрицательной его полярности при напряжениях вплоть до 20 В. При этом ток при отрицательной полярности не устанавливается даже после несколь-

ких часов выдержки под напряжением — он медленно увеличивается.

Полярный эффект наблюдается также у пленок, полученных электрохимическим оксидированием, реактивным распылением и плазменным оксидированием. Предполагается, что эффект связан с неоднородностями в пленке. Пленки оказывались неполярными только при малой площади диэлектрика ($0,01 \text{ мм}^2$).

Максимальная постоянная времени пленки Ta_2O_5 , распыленной на высокой частоте, равнялась $250 \text{ Ом} \cdot \text{Ф}$ при площади электродов $0,25 \text{ мм}^2$, напряжении 10 В и положительной полярности верхнего электрода. При изменении полярности постоянная времени RC на порядок уменьшалась. У пленки, формованной в электролите, постоянная времени составляет $RC=500 \text{ Ом} \cdot \text{Ф}$ (анодное включение), $300 \text{ Ом} \cdot \text{Ф}$ (катодное), у реактивно напыленной Ta_2O_5 $0,5\text{—}5 \text{ Ом} \cdot \text{Ф}$ и $0,02\text{—}3 \text{ Ом} \cdot \text{Ф}$ соответственно, а у плазменно оксидированной Ta_2O_5 5 и $3 \text{ Ом} \cdot \text{Ф}$ соответственно (все измерения производились при напряжении 10 В). Сравнительные характеристики оксидных пленок на тантале, полученных разными способами, приведены в табл. 2-4 [Л. 75]. Температура плавления Ta_2O_5 равна 1890°C , теоретическая плотность в куске 8020 кг/м^3 [Л. 282].

Таблица 2-4

Сравнительные характеристики оксидных пленок на тантале, полученных разными способами

Характеристика	Способ оксидирования		
	Катодное распыление	В плазме	В электролите
Скорость формовки, им/мин	0,01—1	4	35
Удельная емкость, мкФ/см ² , для диэлектрика толщиной 200 им	0,12—0,22	0,15—0,11	0,1
$\text{tg} \delta$ при $f = 1 \text{ кГц}$	0,1—5	0,01—0,078	<0,01
ϵ	25—50	30—50	22,2
$E_{\text{пр}}$, МВ/см:			
анодное включение	0,8—3,5	0,1—2,7	5
катодное включение	0,8—2,5	0,1—1,4	0,7—2
Постоянная времени при напряжении 10 В, Ом·Ф:			
анодное включение	0,5—5	5	$\sim 5 \cdot 10^2$
катодное включение	0,2—3	3	$\sim 3 \cdot 10^2$

2-4. ПЛЕНКА ОКСИС НИОБИЯ

Диэлектрическая проницаемость аморфной анодной пленки Nb_2O_5 порядка 41 по сравнению с 28 для Ta_2O_5 и 10 для Al_2O_3 ; ионная электропроводность пленки окиси ниобия выше, чем пленок Ta_2O_5 и Al_2O_3 . Оксидная пленка на ниобии рекристаллизуется под действием электрического поля, причем интенсивность процесса увеличивается с повышением температуры. Рекристаллизация оксидной пленки ниобия протекает быстрее, чем у Ta_2O_5 [Л. 1, 2 и 9].

Вигнхат [Л. 103] обнаружил, что емкость ниобиевого электролитического конденсатора на основе травленной фольги уменьшается примерно в 10 раз при увеличении анодного поляризующего напряжения от нуля до номинального значения (у танталовых конденсаторов это изменение составляет порядка 1%). Обнаруженная зависимость воспроизводима; на нее не влияет время пребывания конденсаторов под напряжением. Угол потерь, как и емкость, зависит от приложенного напряжения, увеличиваясь по мере снижения напряжения. Повышение температуры увеличивает емкость при нулевом поляризующем напряжении и практически не влияет на емкость при поляризации номинальным напряжением. Температура плавления Nb_2O_5 равна 1460°C , теоретическая плотность в куске 4470 кг/см^3 [Л. 282].

2-5. ПЛЕНКА ДВУОКСИС ТИТАНА

Из трех модификаций TiO_2 — анатаза, брукита и рутила — наилучшими диэлектрическими параметрами обладает рутил, температура плавления которого равна 1840°C [Л. 282]. В монокристалле рутил имеет диэлектрическую проницаемость от 80 до 180 в зависимости от ориентации кристалла. В поликристаллическом виде у рутила $\epsilon = 110$. В отделенных от металла оксидных пленках титана обнаруживается брукит. Наилучшими свойствами обладают пленки TiO_2 , формованные в безводных электролитах и в особенности в расплавах солей. Ток утечки у таких пленок в десятки раз меньше, чем у самых лучших оксидных пленок, формованных на алюминии, а частотные и температурные характеристики TiO_2 не хуже, чем у Ta_2O_5 [Л. 104]. Оксидная пленка, формованная на сплаве 40—90% титана с 10—60%

циркония (в атомных долях), имеет лучшие свойства, чем оксидная пленка на чистом титане.

Пленка TiO_2 , полученная пиролитическим разложением титаноорганических соединений (метод группы Б), имеет следующие характеристики: $\epsilon = 100$, $\text{tg } \delta \approx 100 \cdot 10^{-4}$ (при 1 кГц); $\rho = 2,9 \cdot 10^{11}$ Ом·см (при 12,5°C и 100 В); пробивное напряжение на постоянном токе равно 500 В, на переменном токе — 160 В [Л. 83]. Пленка TiO_2 , полученная реактивным распылением (метод группы Б), имела характеристики, приведенные в табл. 2-5. Для сравнения в этой же таблице приведены характеристики оксидов на других металлах, полученных тем же способом. Значения, указанные в круглых скобках, относятся к наилучшим образцам, а в квадратных скобках — к веществу в куске [Л. 81].

Рутил можно восстановить нагреванием свыше 600°C в атмосфере водорода или в вакууме, при этом его сопротивление падает с 10^{14} до 1 Ом·см. При восстановлении меняется цвет рутила, что может служить критерием для контроля степени восстановления. Например, темно-синий рутил имеет удельное сопротивление менее 10 Ом·см. Восстановленный рутил можно использовать в качестве анода и образовать на его поверхности двуокись титана путем формовки в водном растворе щавелевой или винной кислоты. Теоретическая плотность различных модификаций TiO_2 при 20°C: брукита 4170 кг/м³, рутила 4240 кг/м³, анатаза 3840 кг/м³.

2-6. ПЛЕНКИ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ

Монооксид кремния SiO имеет следующие параметры: $\epsilon = 5 \div 6,8$, $\text{tg } \delta = (100 \div 300) \cdot 10^{-4}$ на частоте 1 кГц, электрическая прочность 1—3 МВ/см. Диэлектрические параметры двуокиси кремния SiO_2 значительно лучше: $\text{tg } \delta = (20 \div 50) \cdot 10^{-4}$, электрическая прочность 3,5 МВ/см, хотя диэлектрическая проницаемость несколько ниже — 4—4,2.

Сравнительно рыхлые оксидные пленки образуются на кремнии при формовке в концентрированных азотной и фосфорной кислотах, плотные оксиды сравнительно низкого сопротивления — в борате аммония и пористые оксидные пленки — в щавелевых и хроматных растворах [Л. 2]. Для SiO , образованной методом вакуумного испарения, $\epsilon = 6,8$. Зависимость тока утечки, A , оксидной пленки от напряжения в диапазоне от 10 до 100 В можно

выразить эмпирической формулой $i = cU^n$, где $n = 3,5 \div 4,8$ в зависимости от режима отжига, c — постоянная. Значение n не зависит от толщины в пределах 300—1000 нм. В среднем $n \approx 4$, а постоянная $c = 1 \cdot 10^{-13}$. Пробой образцов происходит при напряжении выше 100 В [Л. 105].

Gerstenberg [Л. 106] установил, что механическая прочность и диэлектрическая проницаемость пленок SiO зависит от параметра N , равного отношению числа молекул SiO, достигающих подложки, к числу отраженных от подложки оставшихся молекул газа (главным образом кислорода и водяного пара). Стабильные пленки получаются при $N < 1$.

Klein и Lisak [Л. 107] подтвердили на опыте следующую модель электрического пробоя пленки окиси кремния, нанесенной вакуумным испарением. Согласно модели, как только джоулево тепло, выделяющееся в оксидной пленке, окажется достаточным, возникает термическая нестабильность, приводящая к разрушению оксида. Тепло выделяется током, возрастающим почти экспоненциально при повышении напряжения. Напряженность электрического поля, при котором наступает термическая нестабильность, уменьшается с увеличением температуры в связи с ростом электропроводности оксида. Модель подтверждается в диапазоне температур от 4,2 до 415 К.

Klein и Levanon [Л. 108] изучали пробой на переменном токе пленок SiO, нанесенных вакуумным испарением. На частотах от 10 до 50 000 Гц наблюдались различные виды пробоя: пробой в одной точке, распространенный пробой и пробой под действием максимального напряжения. Процесс развития пробоя и разрушения диэлектрика такой же, как и на постоянном токе.

Однако обнаружено, что пиковое значение максимальной электрической прочности E_a на переменном токе на 10—20% выше, чем электрическая прочность E_d на постоянном токе (для более толстых слоев диэлектрика, наоборот, $E_d < E_a$). Значения E_a измеренных образцов находятся в диапазоне от 1,75 до 6,9 МВ/см. На частотах выше 1—10 кГц значение E_a уменьшалось с частотой почти линейно, что обусловлено диэлектрическими потерями. На частотах менее 10 Гц E_a уменьшалось, по-видимому, вследствие тепловых процессов.

Budenstein и Hayes [Л. 109] исследовали пробой оксидных пленок SiO с помощью электронно-структур-

ного анализа. В качестве электродов использовались пленки алюминия. Было найдено, что пробой возникает на неоднородностях в диэлектрике, которые проявляются на электронограммах как темные точки неправильной формы со средним диаметром 0,5 мм. Структура этих темных точек не выяснена. Пробой не концентрируется на дефектах и загрязнениях в оксидной пленке и сопровождается ростом кристаллической фазы в окиси кремния.

Измерение электрических характеристик системы $Al-SiO-Al$ обнаруживает два четких чувствительных к полярности электродов пороговых напряжения — одно при возникновении пробоя, второе — при его прекращении. Оба пороговых напряжения не зависят от температуры в диапазоне от 80 до 380 К. Напряжение возникновения пробоя пропорционально квадратному корню из толщины, в то время как напряжение прекращения пробоя не зависит от толщины. Диаметр пробитого участка находится в пределах от 10 до 100 мкм. Проводимость с момента возникновения пробоя меняется в 10^{10} раз в течение менее 0,1 мкс. Продолжительность пробоя обычно порядка 1 мкс.

Изучая электрическую прочность конденсаторов на основе SiO с накладным верхним электродом, А. Н. Руднев [Л. 110] пришел к выводу, что увеличение электрической прочности с уменьшением толщины диэлектрика (эффект упрочнения) не всегда является следствием механизма ударной ионизации.

Inagaki, Tsuchida, Nitta [Л. 111] изучали пробой SiO под действием пилообразного импульса напряжения. Было установлено, что пробивное напряжение растет при уменьшении скорости осаждения пленки, ее толщины и ширины треугольного импульса. Полученные результаты лучше всего объясняются на основе теории лавинообразного пробоя.

Inagaki и др. показали также, что на электрическую прочность влияет газопоглощение в процессе осаждения, причем чем больше давление, тем выше электрическая прочность. Если верхний электрод напыляется после однократной экспозиции пленки окиси кремния на воздухе, электрическая прочность пленок с большой поглощательной способностью в 1—3 раза выше, чем у пленок с малой поглощательной способностью. Этот эффект связан с поглощением влаги пленкой и возникновением вследст-

ние этого эффекта самовосстановления. У пленок Si_2O_3 влагопоглощение больше, чем у пленок SiO .

А. Н. Руднев и др. [Л. 112] изучали пробой монооксида кремния в вакууме. С ростом числа пробоев электрическая прочность испаренной в вакууме пленки SiO медленно увеличивается, что свидетельствует о связи пробоя монооксида кремния с выгоранием микроострий различных размеров на электродных поверхностях. С ростом числа пробоев $\text{tg } \delta$ системы $\text{Al}-\text{SiO}-\text{Al}$ снижается. Предполагается, что механизм пробоя воспроизводим лишь в вакууме, а в атмосферных условиях зависит от наличия пор, сквозных отверстий, послепробойных каналов и влажности окружающего воздуха. Поэтому определение электрической прочности пленки желательно проводить в вакууме.

Хирсэ и Вада [Л. 113] измеряли ϵ и $\text{tg } \delta$ напыленных в вакууме пленок SiO при частотах от 10^{-2} Гц до 50 МГц. Обнаружены два максимума $\text{tg } \delta$ при частотах 0,1 и 50 Гц. Энергия активации, отвечающая низкочастотному максимуму, равна 34,4 Дж/моль. Оба максимума снижаются с уменьшением скорости напыления и с увеличением давления воздуха в процессе напыления. Термообработка напыленной пленки в воздухе также уменьшает максимум $\text{tg } \delta$. Сделан вывод, что низкочастотные потери обусловлены миграцией свободных ионов кремния, а высокочастотные потери — локальной релаксацией цепей SiO . При изучении поведения на высоких частотах тонкопленочных конденсаторов на основе испаренной монооксида кремния обнаружено, что наилучшие характеристики получаются при толщине диэлектрика 1 мкм и толщине алюминиевых обкладок не менее 0,3 мкм.

Электропроводность тонких пленок, например в системах $\text{Al}-\text{SiO}-\text{Al}$, исследовал Simmons [Л. 114]. Он показал, что вольт-амперные характеристики пленки SiO , полученной распылением в вакууме, можно объяснить, учитывая снижение энергии ионизации доноров под действием электрического поля вследствие эффекта Пуля — Френкеля. В соответствии с формулой Френкеля ток пропорционален корню квадратному из приложенного напряжения. На переменном токе при напряжениях 0—2,5 В и частотах ниже 1 кГц ток растет с напряжением так же, как на постоянном токе.

Servini и Jonscher [Л. 115] изучали электропроводность пленок SiO толщиной приблизительно 500 нм, полученных испарением в вакууме при давлении (665—1995) $\cdot 10^{-6}$ Па со скоростью менее 1 нм/с. Для изготовления образцов использовалась стеклянная подложка и алюминиевые электроды. Проводимость пленок измерялась на постоянном токе при температурах от 4,2 до 420 К в широком диапазоне напряженностей электрического поля. Обнаружены четыре области проводимости:

1) область слабых полей и высоких температур, где электропроводность ионная и подчиняется закону Ома;

2) область сильных полей, умеренных и высоких температур, где электропроводность обусловлена активизирующим влиянием теплового движения, а поле создает избыточный переброс зарядов, активизированных тепловым движением (механизм Пуля — Френкеля);

3) промежуточная область между этими двумя, где становятся заметными эффекты, связанные с пространственным зарядом;

4) область температурно-независимой электропроводности при сильных полях, обусловленная туннельным эффектом, который преобладает при очень низких температурах.

Помимо исследований на постоянном токе изучались пики термической электропроводности пленок. Для получения этих пиков к пленке прикладывали напряжение смещения U_b при температуре T_b , а затем пленку охлаждали, не снимая напряжения, до минимальной температуры криостата (приблизительно 130 К). После этого прикладывали коллекторное напряжение U_c любой полярности, отличное от U_b , и измеряли зависимость тока от температуры при нагревании с постоянной скоростью $v = dT/dt$. В этом случае на обычную зависимость тока от температуры, которая наблюдается при $U_b = 0$, накладываются пики термической электропроводности, возникающие при $U_b \neq 0$. У пленки окиси кремния наблюдаются пять различных пиков с разными энергиями активации. Два пика связаны с ионной электропроводностью, два — с перебросом электронов и один — с инжекцией пространственного заряда. Отмечается коррекция между полученными результатами и данными по электропроводности таких же пленок на переменном токе.

Высококачественные пленки двуокиси кремния получают при реактивном катодном распылении кремния

в атмосфере аргона и кислорода (50:50). У пленки толщиной 100 нм постоянная времени при напряжении 1 В равна 500 Ом·Ф. Электрическая прочность равна 6—10 МВ/см, $\text{TK } \varepsilon = 30 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при изменении температуры от -50 до $+125 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Forlani и Minnaia [Л. 116] предложили метод изучения поверхности раздела системы Si—SiO₂. Кремний термически окисляется в потоке сухого кислорода. Толщина образующейся оксидной пленки столь мала (приблизительно 18 нм), что можно наблюдать проводимость, обусловленную электронами, проходящими через оксид. Это позволяет получить распределение объемного заряда внутри слоя диэлектрика, анализируя проводимость в прямом направлении (напыленный на оксид алюминиевый электрод положителен относительно кремния). Появление объемного заряда, возможно, связано с миграцией вакансий кислорода сквозь оксидную пленку при температурном старении образцов.

Пленки SiO₂, полученные в низковольтном пеннинговском разряде [Л. 82] (метод группы Б), имели следующие параметры: $\varepsilon = 3,7$; $\text{tg } \delta = 10^{-4}$; электрическая прочность 4—5 МВ/см, удельное сопротивление 10^{16} Ом·см. Электрическая прочность пленок падала с ростом толщины диэлектрика до 150 нм, а далее стабилизировалась.

Среднее значение диэлектрической проницаемости пленки SiO₂, полученной высокочастотным распылением, равно 3,94. У стекловидного кремнезема в куске $\varepsilon = 3,75$, у тонких пленок, полученных другими способами, ε колеблется от 3,25 до 5,5. Среднее значение $\text{tg } \delta$, измеренного у нескольких тысяч конденсаторов на основе SiO₂ на 1 кГц, равнялось 0,07% для толщин от 50 до 1200 нм. Для толщин, превышающих 550 нм, все значения были ниже 0,1%, для более тонких пленок максимум равнялся 0,8%. У многих конденсаторов значения $\text{tg } \delta$ были меньше 0,01% — предела чувствительности моста.

Электрическая прочность изменялась от 11 до 2 МВ/см для пленок толщиной от 500 до 900 нм. Средняя электрическая прочность пленок SiO₂ пропорциональна $d^{-0,68}$. Аналогичные зависимости наблюдались для пленок SiO₂ толщиной 60—220 нм и электрической прочностью от 5 до 20 МВ/см, образованных электрохимическим окислением; для пленок SiO₂, полученных разложением этилатов, электрическая прочность пропорциональна $d^{-0,6 \pm 1,5}$. Для пленок SiO₂, полученных высо-

кочастотным распылением, $TK_{\epsilon} = -57 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в диапазоне температур от -30 до $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Удельное сопротивление таких пленок составляет 10^{17} — $10^{18} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ для толщины 700 нм при напряжениях от 10 до 200 В и 10^{16} — $10^{18} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ для толщины 200 нм при измерительных напряжениях от 2 до 35 В . Эти значения превосходят сопротивления пленок, полученных любым другим способом, и сравнимы с сопротивлением стекловидного кремнезема ($10^{19} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и натурального кварца ($2 \cdot 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при измерении перпендикулярно главной оси и $0,1 \cdot 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при измерении параллельно оси). Для пленок толщиной 200 нм сопротивление не зависело от полярности электродов при напряжениях вплоть до 15 В .

По данным Peters [Л. 80], пленка двуокиси кремния, нанесенная катодным распылением, имеет $\epsilon = 3,9$, $\text{tg } \delta = 0,0002$ и $\rho = 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при 6 В и комнатной температуре. Катодно-напыленная SiO_2 имеет такие же параметры, как и пленка, полученная термическим окислением, и лучшие параметры, чем пленка, полученная разложением кремнийорганического соединения или путем вакуумного испарения окиси алюминия в атмосфере кислорода.

Пленка SiO_2 , полученная термическим окислением кремния n -типа в парах воды при $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет электрическую прочность 4 — 5 МВ/см при толщине слоя $0,7$ — 2 мкм . Пленка SiO_2 , полученная при пиролизе, имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 3,8$.

2.7. ПЛЕНКА ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

При анодной поляризации в разных электролитах на цирконии образуются окрашенные в интерференционные цвета оксидные пленки, однако при доступной в настоящее время чистоте циркония токи утечки в оксидных пленках на цирконии больше, чем в оксидных пленках на тантале. В некоторых электролитах пробой начинается при низких напряжениях, после чего формируется толстая серая пленка (так же как на тантале, при значительно более высоких напряжениях). Температура плавления двуокиси циркония равна $2700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность в куске 5560 кг/м^3 для моноклинной модификации, 6100 кг/м^3 для тетрагональной модификации и 6270 кг/м^3 для тригональной модификации [Л. 282].

Ранние измерения диэлектрической проницаемости ZrO_2 давали значение $\epsilon=12,3$, более поздние $\epsilon=24,7$ [Л. 2]. Значение ϵ пленки ZrO_2 , полученной реактивным распылением циркония, приведено в табл. 2-5 [Л. 81].

Наггор и Wanklyn [Л. 117] изучали диэлектрические потери пленок двуокиси циркония, полученных при окис-

Таблица 2-5

Электрические характеристики тонких оксидных пленок, полученных реактивным катодным распылением (средние значения)

Металл, подвергнутый катодному распылению	Удельная емкость, мкФ/см ²	$tg \delta$ при 25 °С и 1 кГц	$TK_{\epsilon}, 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ от 25 до 75 °С	Диэлектрическая проницаемость	Электрическая прочность, $E_{пр}$ МВ/см	Материал обкладки
Гафний	0,08(0,19)	0,0067(0,0035)	+240	24,5	0,49 2,63	Al Au
Лантан	0,11(0,27)	0,0055(0,0020)	+360	30	1,87	Al
Ниобий	0,15(0,17)	0,018(0,011)	+450	38 [280]	Не измеряется	Au
Тантал	0,08(0,16)	0,0100(0,0055)	+370	26[26,5]	1,36	Au
Титан	0,18(0,34)	0,0100(0,0030)	± 500	60 [110]	0,24	Au
Иттрий	0,20(0,28)	0,0045(0,0034)	+240	15 [15]	3,56	Al
Цирконий	0,07(0,09)	0,0051(0,0036)	+280	5,7 [20]	1,47	Au

Примечание. В круглых скобках указаны наилучшие достигнутые значения, а квадратных — значения относятся к материалу в куске.

лении циркония водяным паром при 500 °С и давлении 10^5 Па или при электрохимическом оксидировании металла в насыщенном растворе борнокислого аммония. Перед этим образцы подвергались травлению в растворе из смеси HNO_3 , HF и дважды дистиллированной воды. Измерение $tg \delta$ производилось в интервале температур от -150 до $+150$ °С при частотах от 100 до 20 000 Гц. Характерным является наличие пика диэлектрических потерь на кривых зависимости потерь от температуры для образцов, подвергнутых обработке паром после травления. При повышении частоты пик перемещается в сторону более высоких температур. Возникновение пика объясняется внедрением в решетку ZrO_2 фтора, загрязняющего поверхность циркония при травлении. Пленка ZrO_2 толщиной около 200 нм, полученная электрохи-

мическим окислением циркония при малых плотностях тока, обладает пониженными значениями диэлектрических потерь, что доказывает близость состава пленки к стехиометрическому.

2.8. ПЛЕНКА ДВУОКСИ ГАФНИЯ

На гафнии могут быть формованы пленки низкого и высокого сопротивления. При низких плотностях тока и повышенных температурах ($0,025 \text{ мА/см}^2$ и 90°C) напряжение на диэлектрической ячейке оставалось ниже $1,5 \text{ В}$. При $1,5 \text{ мА/см}^2$ и комнатной температуре прежде, чем наступал пробой с искрообразованием, напряжение могло быть поднято до 185 В [Л. 2]. У пленок HfO_2 , осажденных на стеклянной подложке высокочастотным распылением, независимо от температуры подложки обнаруживаются кристаллические включения (моноклины HfO_2) диаметром около 25 нм , равномерно распределенные в пленке. Аналогичные кристаллические структуры обнаруживаются у пленок, формованных на гафнии. Температура плавления двуокиси гафния составляет 2777°C , плотность для моноклинной модификации 9680 кг/м^3 , для тетрагональной модификации— $11\,010 \text{ кг/м}^3$ [Л. 282].

Пленка HfO_2 , полученная высокочастотным распылением, имеет $\epsilon=16$ по сравнению с $18\text{—}24,5$ при других вакуумных процессах (табл. 2-5), 36 и 45 при электрохимическом оксидировании. Пленка HfO_2 в куске имеет $\epsilon=20$. Для HfO_2 , полученной высокочастотным распылением, среднее значение $\text{tg } \delta=0,0028$ при толщине, превышающей 250 нм , и $0,0117$ при толщине, меньшей 200 нм . Тщательный выбор режима высокочастотного распыления позволяет получить электрическую прочность $0,17\text{—}4 \text{ МВ/см}$ для пленок HfO_2 малой площади (меньшей $12,5 \text{ мм}^2$). С увеличением площади образца электрическая прочность снижается из-за дефектов внутри пленки. У такой пленки в диапазоне температур от -30 до $+125^\circ\text{C}$ $\text{TK } \epsilon=+160 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$. Удельное сопротивление той же пленки толщиной 200 нм , измеренное при напряжениях $1\text{—}35 \text{ В}$, составляет $10^{14}\text{—}10^{16} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Это сопротивление сравнимо со значением $10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для формованной пленки (измерение при 10 В). Независимо от способа получения пленка HfO_2 неполярна.

Huber [Л. 118] изучал пленки двуокиси гафния, полученные реактивным катодным распылением, и оксиды, формованные на поверхности пленок гафния с различной степенью ориентации. Толщина пленок Hf, полученных катодным распылением, составляла приблизительно 400 нм. Пленки HfO_2 , формованные на неориентированных пленках Hf, моноклинные, но без преимущественной ориентации. Значение ϵ формованной HfO_2 равно 20,5 и 23 для ориентированной и неориентированной пленок Hf соответственно и 21 для реактивно-напыленной HfO_2 . Пленки формовались при 130 В в электролите, содержащем этиленгликоль и насыщенный раствор щавелевой кислоты в соотношении 1:1. При плотности тока 2 мА/см^2 напряжение поднималось до 130 В в течение 3 мин. Начиная со 100 В при формовке наблюдалось искрение, интенсивность которого возрастала по мере повышения напряжения и плотности тока. При 300 В зеленый цвет искрения сменялся голубым. При 340 В наблюдался пробой пленки.

Катодное распыление пленок Hf осуществлялось в атмосфере аргона, а реактивное распыление — в арго-кислородной смеси. В первом случае получались пленки плотностью 8000 кг/м^3 (плотность Hf в куске равна 13300 кг/м^3). Во втором случае осаждались пленки HfO_2 с удельным сопротивлением свыше $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Удельная емкость пленки HfO_2 , формованной при 130 В на поверхности неориентированных пленок Hf, равнялась $0,065 \text{ мкФ/см}^2$, или 65% удельной емкости пленки Ta_2O_5 , формованной при том же напряжении. Если пленка Hf высокоориентированная, удельная емкость уменьшается до $0,05 \text{ мкФ/см}^2$.

2.9. ПЛЕНКИ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Окислы редкоземельных металлов (лантана, неодима, иттрия, диспрозия, иттербия, галмия, европия, самария) характеризуются диэлектрической проницаемостью в пределах от 10 до 25, значением $\text{tg } \delta$ от нескольких сотых до тысячных и достаточно высокой электрической прочностью, достигающей $(1 \div 2,5) \cdot 10^8 \text{ В/м}$. Для получения таких пленок наиболее широко используется обычный метод испарения из резистивных испарителей или с помощью электронного луча.

Пленки из окиси лантана толщиной 100—500 нм, которые имеют наиболее высокую диэлектрическую проницаемость ϵ по сравнению с другими окислами редкоземельных металлов, можно получить вакуумным испарением окиси при $665 \cdot 10^{-5}$ Па; скорость напыления равна 0,1—2 нм/с. Электроизоляционные пленки высокого качества из оксида лантана были получены испарением при температуре не более 2000 °С и малой скорости осаждения. Пленки прозрачны для видимого света, имеют хорошую адгезию к ситаллу и алюминию, не растворяются в воде и устойчивы к воздействию агрессивных сред (серной и азотной кислот).

Н. В. Бородулин и А. М. Макаров [Л. 119] изготавливали пленки толщиной менее 0,2 мкм методом взрывного испарения окиси лантана. Предполагалось, что этот метод позволит в известной степени скомпенсировать возможную кислородную нестехиометрию по толщине, которая может иметь место при испарении обычным способом. Диэлектрическая проницаемость пленки получилась равной 11—13 по сравнению с 16—24, получаемой по обычной методике испарения в вакууме. Снижение ϵ можно связать с меньшей плотностью пленок малых толщин, полученных взрывным испарением. Температура плавления окиси лантана 2305 °С, теоретическая плотность в куске 6510 кг/м³ [Л. 282].

Goldstein [Л. 120] изучал характеристики Y_2O_3 , полученной на иттрии разными способами: электрохимическим окислением пленок иттрия, испаренных электронным лучом, а также реактивным распылением иттрия в атмосфере аргона, содержащего 1—2% кислорода под давлением $(339 \div 15\,960) \cdot 10^{-3}$ Па. Формовка металла производилась при температурах 1—2 °С в пентаборате аммония, растворенного в этиленгликоле и в воде, в течение одной минуты при постоянной плотности тока 1,8—5,5 мА/см². При формовке скорость образования оксидного слоя значительно больше, чем в случае реактивного напыления (5 нм/с вместо 0,3 нм/с), электрическая прочность оксидной пленки также возрастает (4,4 МВ/см вместо 3,5 МВ/см). Диэлектрическая проницаемость формованного оксида равна 17, а реактивно-напыленного 15, $\tan \delta$ соответственно равен 0,008 и 0,004. Температура плавления окиси иттрия 2410 °С, теоретическая плотность в куске 4840 кг/м³ [Л. 282].

2-10. ПЛЕНКА ДВУОКИСИ ГЕРМАНИЯ

При формовке германия в водных растворах получить оксидную пленку, по-видимому, нельзя из-за растворимости окисла типа GeO_2 . Однако пленки с интерференционной окраской могут быть образованы при формовке в неводных растворах ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте, в которой GeO_2 почти не растворяется. Могут быть получены пленки толщиной около 120 нм.

Электрические параметры пленок, формованных на германии, изучал Wales [Л. 121]. Он установил, что тонкие оксидные пленки обладают большой пористостью. Значение диэлектрической проницаемости GeO_2 , вычисленное по измерениям емкости толстых оксидных пленок на частоте 1 кГц, равнялось 6,4. Зависимость $\text{tg } \delta$ пленки от частоты ω можно описать формулой $\text{tg } \delta = a\omega + b/\omega$, где a и b — константы. Среднее значение удельного сопротивления сухих оксидных пленок различной толщины равно $3,3 \cdot 10^{12}$ Ом · см (измерение осуществлялось на постоянном токе при напряжении 1,6 В). Удельное сопротивление пленки, измеренное в электролите, равно примерно $2,3 \cdot 10^{10}$ Ом · см при толщине пленки 120 нм. Температура плавления двуокиси германия 1116 °С, плотность в куске в зависимости от обработки 3609—3667 кг/м³ [Л. 282].

2-11. ПЛЕНКА ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА

При анодной поляризации в кислотных растворах на вольфраме образуется пассивирующая пленка WO_3 . Такая пленка может нарастать до значительных толщин, и по своим параметрам она аналогична оксидной пленке на тантале. Диэлектрическая проницаемость WO_3 , определенная по толщине, полученной из оптических измерений, равна 41,7 [Л. 2]. По данным работы [Л. 122], если на поверхность стеклянной подложки нанести в атмосфере аргона слой вольфрама, а затем заформовать на его поверхности оксидную пленку в разбавленной серной кислоте, то емкость этой пленки через несколько недель может возрастать вдвое. Это, по-видимому, связано с тем, что оксидная пленка становится тоньше, постепенно превращаясь в материал с высокой проводимостью. Электрическая прочность пленки низкая, а тангенс угла потерь высокий (до 0,15).

2-12. ПЛЕНКА ТРЕХОКИСИ МОЛИБДЕНА

Nadkarni и др. [Л. 124] изучали характеристики пленок MoO_3 , напыленных вакуумным испарением в атмосфере кислорода при давлении $120 \cdot 10^{-4}$ Па. Толщина пленок составляла от 220 до 1030 нм. При низких температурах емкость пленки прямо пропорциональна обратной толщине; по наклону этой зависимости найдено, что диэлектрическая проницаемость MoO_3 равна 15,8. Емкость оксидной пленки очень сильно зависит от температуры и частоты. При увеличении температуры от 0 до 100°C емкость толстых пленок возрастает в 60 раз (при неизменной частоте) и в десятки раз при уменьшении частоты на два порядка (при неизменной температуре). При низких температурах и высоких частотах емкость пленки соответствует геометрической емкости, но при высоких температурах и низких частотах емкость не зависит от толщины пленки.

Проводимость и $\text{tg } \delta$ пленки также сильно зависят от температуры и частоты. Полученные результаты объясняются с точки зрения барьеров Шоттки, возникающих на переходе металл — диэлектрик при загрязнении диэлектрика избытком молибдена в процессе осаждения пленки. Обнаружено отличное совпадение экспериментальных и теоретических данных. Найдено, что концентрация примесей составляет около 10^{18} см^{-3} , глубина донорного уровня порядка $4,3 \cdot 10^{-19}$ Дж ($0,27 \text{ эВ}$) и ширина барьеров Шоттки равна 16 нм.

2-13. ПЛЕНКА ОКИСИ НИКЕЛЯ

При термическом оксидировании никеля при температуре $870 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 30 мин образуется слой оксида с емкостью $4 \cdot 10^3 \text{ пФ/см}^2$ с пробивным напряжением около 25 В. У никелевых конденсаторов с серебряными выводами $\text{tg } \delta$ менее 0,01 на 1 кГц, $\text{TK}_\epsilon = 200 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$.

Koide и Takai [Л. 125] показали, что окись никеля, имеющая формулу Ni_{1-x}O , обладает удельным сопротивлением, существенно зависящим от x (x — отклонение от стехиометрического состава). Образцы с разными значениями x прессовались из окислов, полученных путем разложения углекислого никеля при различных температурах в пределах от 500 до 1500°C , при этом ρ соответственно изменялось от 10^2 до $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Качество окиси никеля как диэлектрика и адгезия оксида к поверхности никеля в значительной степени зависят от характеристик никелевой подложки. Хорошая адгезия и высокие электрические характеристики обнаруживаются в тех случаях, когда от 5 до 15% кристаллов никеля имеют ориентацию (100). Оптимальные размеры кристаллов 30—60 мкм. Твердость такого никеля не превосходит 150 единиц по Виккерсу. Один из способов получения никеля с подобными свойствами — присадка к никелю 0,005—0,5% кобальта и 1—10% тория. Оксид образуется термическим оксидированием никеля. Вторым электродом может служить серебро, наносимое методом вжигания. Оксидная пленка, полученная на никеле чистотой 99,99%, имеет сопротивление в тысячи раз меньшее, чем в случае легированного никеля, в котором не происходит интеркристаллического оксидирования.

В пленочных структурах, включающих окись никеля, можно получить высокую удельную емкость [Л. 122]. Тщательное изучение показало, что большая емкость обусловлена тонким барьерным слоем Al_2O_3 , образованным на алюминиевой обкладке до или во время нанесения окиси никеля. Окись никеля имеет большие потери при температурах выше 25°C и служит полупроводниковым контактом для тонкого барьерного слоя. Температура плавления окиси никеля 1950°C, теоретическая плотность 6800 кг/м³.

2-14. ПЛЕНКА ОКИСИ СУРЬМЫ

Сурьма относится к вентильным металлам по ее поведению во многих электролитах. В водных растворах $ZnSO_4$ и K_2CO_3 максимальное напряжение формовки достигает 100 В. Диэлектрическая проницаемость формованной пленки $\epsilon=20$. Измерения на порошках оксидов дали значение $\epsilon=12,8$ [Л. 2].

2-15. ПЛЕНКА ОКИСИ ВИСМУТА

При анодной поляризации висмута в разбавленных щелочных или нейтральных электролитах образуются пленки с яркой интерференционной окраской. Формовочное напряжение при постоянной плотности тока может быть поднято до нескольких десятков и даже сотен вольт в зависимости от степени разбавления раствора. Диэлектрическая проницаемость пленки, измеренная по интер-

ференционными цветам, $\epsilon = 18,1$; измеряемая на сплошном оксиде, $\epsilon = 18,2$. Если считать, что показатель преломления пленки равен 1,9, то $\epsilon = 40$ [Л. 2].

В. В. Мокроусов [Л. 126] получал пленки окиси висмута толщиной от 0,5 до 1,5 мкм реактивным катодным распылением в кислородно-аргонной смеси с содержанием кислорода 20%. Скорость осаждения достигала 60 нм/мин, что примерно в 10—20 раз больше, чем для пленок двуокиси титана.

В зависимости от режима получения пленки могут быть аморфными, стекловидными (коричневого цвета) либо поликристаллическими. В оптимальном режиме при скорости напыления 18,5 нм/мин получалась пленка толщиной 800 нм с $\epsilon = 46$, $\operatorname{tg} \delta = 0,013$ на 50 кГц, $\rho = 10^{12}$ Ом \times \times см, $E_{\text{пр}} = 2 \cdot 10^5$ В/см.

Аморфные и поликристаллические слои окиси висмута не уступают по диэлектрическим свойствам пленкам двуокиси титана. У пленок окиси висмута, полученных реактивным катодным распылением, зависимость тока от напряжения подчиняется закону Ома в области полей до 10^4 В/см. При напряженности поля выше $(2+3) \times 10^4$ В/см вольт-амперная характеристика описывается кубическим законом. Такая резкая зависимость тока от напряжения не наблюдалась на пленках, приготовленных термическим испарением в вакууме.

2-16. ПЛЕНКА ОКИСИ ЦИНКА

Delaney и Kaiser [Л. 127] получили диэлектрик на основе полупроводниковой поликристаллической окиси цинка, модифицированной примесями путем температурной диффузии по границам кристаллов. Диэлектрик представлял собой поликатионное вещество с контролируемыми валентными характеристиками и имел величину $\epsilon = 1700$ на высоких частотах и $\epsilon = 3000$ на низких частотах. Температура плавления окиси цинка 1975°C , теоретическая плотность при 20°C 5660 кг/м³ и ϵ в куске составляет 36,5 [Л. 282].

2-17. ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НЕСКОЛЬКИХ ОКСИДОВ

По данным ряда исследований, пленку титаната бария на титановой подложке можно получить, выдерживая титан в бариевой соли при высокой температуре (например, в нитрате бария при 600°C в течение 30 мин).

Другой способ — электрохимическая обработка титана в расплаве бариевой селитры. Титановая пластинка погружалась в нитрат бария при 820°C на 2 мин, затем через ванну пропусклся ток плотностью 50 мА/см^2 в течение 1 мин при катодном включении пластины и в течение 30 с при анодном включении. Операция повторялась дважды. Емкость пленки на частоте 1 кГц составляла $0,18\text{ мкФ/см}^2$, $\text{tg } \delta = 0,076$, сопротивление изоляции 2000 МОм . Можно сначала окислировать титан в расплаве селитры, а затем в автоклаве при $3 \cdot 10^5\text{ Па}$ и температуре $160\text{—}170^{\circ}\text{C}$ обрабатывать смесью окиси бария с дистиллированной водой (100:5), в результате чего образуется слой титаната бария.

Формовка полупроводникового титаната бария возможна в растворе натриевой селитры в этиленгликоле с последующим отжигом при высокой температуре. Вместо титаната бария можно окислировать TiO_2 с присадкой Sb_2O_3 (около 1%), благодаря которой TiO_2 становится проводящей. При вжигании серебряных электродов на поверхности $\text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ создается тонкий диэлектрический слой под серебром. Слой бария может быть заменен слоем титаната свинца, при этом диэлектрическая проницаемость возрастает в 10—12 раз. Пленка наносится методом электрохимического окислирования титана с последующей химической обработкой. Свойства пленки: $\text{tg } \delta = 10 \cdot 10^{-4}$ (при 1 кГц), $\epsilon = 340$, ток утечки 80 мкА/см^2 при 300 В и 1 мкА/см^2 при 100 В постоянного тока.

Возможно получение тонких пленок титанатов, танталатов и пр. при реакции металлоорганического соединения, содержащего барий, с металлоорганическим соединением на основе вентильного металла. Спекание производится при 800°C .

Среди вакуумных методов получения тонких пленок титанатов заслуживает внимания зерновой или взрывной («флэш»-метод). [Л. 128—132]. Из бункера предварительно синтезированные составы в виде порошка попадают на нагретую до $2000\text{—}2200^{\circ}\text{C}$ вольфрамовую фольгу, где и происходит мгновенное испарение исходного вещества. Испарение BaTiO_3 может производиться в вакууме порядка $133 \cdot 10^{-6}\text{ Па}$ или в атмосфере кислорода при давлении до $665 \cdot 10^{-4}\text{ Па}$. Структура пленки титаната бария зависит от скорости ее напыления, температуры подложки и режима отжига. Малые скорости напы-

ления от 1 до 4 нм/мин наиболее подходящи для получения кристаллических пленок, обладающих структурой тетрагонального перовскита при комнатной температуре. Обнаружено, что структура пленок меняется от аморфной до высококристаллической при изменении температуры подложки от 130 до 540 °С. При скорости напыления выше 13 нм/мин и температуре подложки 540 °С структура пленки аморфна. Поликристаллическую пленку BaTiO_{3-x} (где $x=0,01 \div 1,5$) можно получать катодным распылением титаната бария в окислительной или инертной атмосфере при давлении от $133 \cdot 10^{-1}$ до 133×10^{-4} Па.

Т. Н. Вербицкая и др. [Л. 131] установили, что существенное влияние на формирование структуры пленки оказывают температура и тип подложки, а также температура обжига полученных пленок. При напылении BaTiO_3 или его твердых растворов на подложки из NaCl или LiF , нагретых до 300 °С, образуется пленка с хорошо сформированной структурой BaTiO_3 . При испарении на керамические платы без дополнительного подогрева образуются аморфные пленки с $\epsilon \approx 20 \div 30$. Обжиг при температуре порядка 1380 °С позволяет получить пленки BaTiO_3 с сегнетоэлектрическими свойствами. Такие пленки толщиной 5—7 мкм имеют $\epsilon = 1100$, а в отдельных точках ϵ достигает 20 000—60 000 при $E_{пр} = 300$ В/см.

Szedon и Takei [Л. 122] отмечают возможность получения пленок из титаната бария с ϵ от 20 до 1600 и $\text{tg } \delta \approx 0,05$ при 1 кГц. Пленки готовились высокочастотным испарением с последующим отжигом при температуре выше 1000 °С. Пленки титаната свинца, полученные реактивным испарением свинца и титана, имели ϵ от 100 до 400 и $\text{tg } \delta$ от 0,03 до 0,18 на 1 кГц. Пленки титаната стронция, полученные высокочастотным испарением, имели $\text{tg } \delta$ порядка 0,015 на низких частотах и около 0,02 на частоте 100 кГц.

Тонкие пленки этих материалов имели $\text{tg } \delta$, как правило, на порядок выше, чем лучшие значения $\text{tg } \delta$, измеренные у этих материалов в куске. Пленки ниобата натрия, полученные вакуумным испарением, имели ϵ от 100 до 200 и $\text{tg } \delta$, превышающий 0,1 на 1 кГц со снижением до приблизительно 0,001 на 40 кГц. Электрическая прочность таких пленок не превышает $5 \cdot 10^4$ В/см.

Пленки титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, полученные высокочастотным распылением, имели $\epsilon \approx 160$. В сочетании

с тонким барьерным слоем (10—40 нм) SiO_2 эти пленки обладали низким значением $\text{tg } \delta$ (порядка 0,003 в диапазоне частот от 5 до 500 кГц).

Высокочастотное распыление в аргоне дает пленки титаната бария с $\epsilon = 10 \div 30$, $\rho = 10^{10} \div 10^{13}$ Ом·см, $\text{tg } \delta = 0,02$ и $E_{\text{пр}} = 10^5$ В/см, а также пленки титаната кальция с такими же значениями удельного сопротивления и электрической прочности.

Ю. Я. Томашпольский и М. А. Севастьянов [Л. 132] исследовали пленки титаната бария толщиной 10—500 нм, полученные методом вакуумного испарения. Они обнаружили сегнетоэлектрическое поведение пленок толщиной 230 нм и выше (петли диэлектрического гистерезиса, максимумы на кривых зависимости ϵ от температуры).

Тонкие пленки титаната бария, полученные шоопированием (см. § 1-10), имеют диэлектрическую проницаемость не выше 7000 [Л. 88]. Эти пленки содержат кристаллическую и стекловидную фазы, причем кристаллы имеют кубическую и тетрагональную структуру.

Пленки силикатного стекла с содержанием окислов бария и алюминия могут быть получены с помощью высокочастотного разряда. Скорость осаждения достигает 40 нм/мин. Пленка достаточно однородна и обладает высокими электрическими характеристиками: $E_{\text{пр}} = 2,4 \div 3$ МВ/см, $\epsilon = 6,15 \div 6,4$, $\text{tg } \delta = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $\rho = 10^{15}$ Ом·см, $\text{TK } \epsilon = 120 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Пленки с хорошими диэлектрическими свойствами получают при совместном вакуумном распылении окиси и двуокиси кремния в соотношении 1:1; вместо двуокиси кремния совместно с SiO можно испарять смесь 5—10% Al_2O_3 с двуокисью кремния; ϵ такой пленки равна 5,2—5,6.

2-18. ТЕОРИЯ ОДНОСТОРОННЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

Оксидные пленки, полученные на алюминии, тантале, ниобии и других вентильных металлах методами группы А, обладают односторонней (униполярной) проводимостью — их сопротивление велико при анодном включении металла и мало при катодном включении. На алюминии односторонней проводимостью обладают только сплошные оксидные пленки первого класса (§ 2-2). Оксидная

пленка второго класса вентильные свойства проявляет очень слабо и главным образом благодаря наличию сплошного оксидного слоя, который всегда имеется на дне пор.

В более чем 70-летней истории развития представлений, объясняющих одностороннюю проводимость системы вентильный металл — оксидная пленка — второй электрод, можно достаточно отчетливо наметить два направления. Согласно первому направлению вентильные свойства связывались с процессами, происходящими главным образом на поверхности раздела оксидированного металла и второго электрода (см., например, [Л. 133—137]); оксидная пленка считалась однородной по толщине, но неоднородной по поверхности. Согласно второму направлению вентильные свойства объясняются внутренним слоистым строением самой пленки (см., например, [Л. 138—142]).

В течение полувека — с 1901 по 1951 г. — исследовались, как правило, системы вентильный металл — оксидная пленка — электролит и преимущественным было первое направление, отводящее электролиту активную роль в толковании природы односторонней проводимости. В рамках этого направления получило, в частности, объяснение явление инверсии знака униполярной проводимости в некоторых электролитах (см., например, электроосмотическую теорию [Л. 9, 134]). Возможность объяснения этого эффекта является серьезным критерием правильности теории.

Работы 1951—1956 гг. [Л. 143] и в особенности [Л. 144—146], связанные с изучением систем вентильный металл — оксидная пленка — полупроводник и с созданием конденсаторов на их основе, положили начало интенсивным исследованиям вентильных систем без электролита. Отчетливая односторонняя проводимость была обнаружена при замене электролита не только полупроводником, но и тонким слоем напыленного на оксид металла [Л. 147], прижатой к поверхности оксида алюминиевой или оловянной фольгой или тонкой графитовой пластинкой [Л. 148].

Новые факты заставили искать объяснение односторонней проводимости рассматриваемых систем в рамках второго направления (исследования внутренних эффектов в оксидных пленках), которому было посвящено за последние годы большое число работ.

Проанализировав многочисленные данные об односторонней проводимости оксидированных вентильных металлов, авторы [Л. 89, 149 и 150] пришли к выводу, что для объяснения многообразных свойств оксидных пленок на вентильных металлах невозможно оставаться в рамках одного из указанных выше направлений — при толковании природы односторонней проводимости следует учитывать как поверхностные, так и внутренние эффекты в оксидной пленке, причем в зависимости от условий один из этих эффектов может стать доминирующим.

Если погруженный в электролит лишенный оксидной пленки алюминий включен анодно, у его поверхности выделяется кислород и образуется тонкий слой оксида алюминия. Благодаря малой толщине в оксидной пленке действует электрическое поле порядка 10^6 — 10^7 В/см даже при небольших напряжениях, приложенных между алюминием и электролитом. Под действием сильного электрического поля отрицательные ионы кислорода движутся сквозь оксидную пленку в сторону алюминия, а ионы алюминия — им навстречу, что сопровождается увеличением толщины оксидного слоя. Этот процесс продолжается до тех пор, пока возрастающая по толщине оксидная пленка, на которой падает неизменное формовочное напряжение, не уменьшит действующее в ней электрическое поле настолько, что силы, которые создают это поле, будут уже недостаточными для движения ионов сквозь пленку. В результате прохождение ионного тока через оксидную пленку прекращается и толщина пленки при данном формовочном напряжении больше не возрастает.

Обратим внимание на то, что в процессе образования оксидной пленки на алюминии неизбежно возникновение градиента концентрации ионов кислорода и алюминия по толщине оксида. В слое оксида, близком к его наружной поверхности, концентрация ионов кислорода велика и потому здесь должно наблюдаться отклонение состава окиси алюминия от стехиометрического в сторону большего содержания кислорода (Al_2O_{3+p}). По мере удаления от наружной поверхности оксидной пленки в глубину концентрация ионов кислорода снижается, зато возрастает концентрация ионов алюминия, достигающая максимума у поверхности металла. Здесь должно наблюдаться отклонение состава окиси алюминия от

стехиометрического в сторону большего содержания алюминия ($Al_{2+q}O_3$).

Таким образом, при электрохимическом оксидировании алюминия в слабых электролитах образующаяся оксидная пленка должна быть неоднородна: прилегающий к электролиту слой оксида содержит избыток кислорода, а прилегающий к металлу — избыток алюминия. Между этими двумя слоями должен, очевидно, находиться слой со строго стехиометрическим составом. Если убывание концентрации ионов кислорода по толщине оксида в направлении к алюминию и убывание концентрации ионов алюминия по толщине оксида по направлению к электролиту происходит по одинаковому закону, то слой со строго стехиометрическим составом должен располагаться посередине толщины оксидной пленки. Размеры ионов кислорода, однако, в 2,6 раза превышают размеры ионов алюминия (0,13 и 0,05 нм соответственно). Поэтому ионы алюминия значительно легче диффундируют через оксидный слой, чем ионы кислорода, и слой со стехиометрическим составом смещается ближе к поверхности электролита.

Известно, что окись алюминия с избытком кислорода является дырочным полупроводником (типа *p*), а с недостатком его — электронным полупроводником (типа *n*). Следовательно, в образующейся в процессе формовки оксидной пленке создается *p-n*-переход с промежуточным слоем (типа *i*) (рис. 2-6), который является одной из причин односторонней проводимости окиси алюминия.

Следует ожидать, что при длительном пропускании через оксидную пленку тока в проводящем направлении ионы перераспределяются и *p-i-n*-переход частично разрушается, при этом оксидная пленка превращается в электронный полупроводник, содержащий большее или меньшее (в зависимости от условий) избыточное количество ионов алюминия.

Такое же разрушение *p-i-n*-перехода наблюдается при нагревании оксидированного алюминия — в этом случае концентрация ионов кислорода в оксидной пленке уменьшается, что приводит к возрастанию избыточного количества ионов алюминия.

Воздействие на оксидную пленку водорода, связывающего кислород, очевидно, также должно привести к превращению окиси алюминия в электронный полупроводник.

Если оксидированный алюминий включен анодно, *p-i-n*-переход в оксидной пленке восстановится не сразу, а через некоторое время, причем обязательно вблизи оксидной пленки должен быть кислород, необходимый для восстановления *p-i-n*-перехода.

Опыты с оксидированным алюминием, на который напылен другой металл либо полупроводниковый материал в качестве второго электрода, подтверждают изложенные соображения [Л. 151]. В их пользу свидетельствует и такой опыт: оксидированный алюминиевый образец, являющийся анодом, помещался перед нагретым катодом в вакууме; изучалась зависимость тока, проходящего через такую вакуумную лампу, от напряжения в разных условиях. Было обнаружено, что при повышенных температурах (100—300 °С) и при длительном пропускании тока последний значительно возрастает, что объясняется уменьшением количества кислорода в пленке. Если же образец выдержать в течение получаса в атмосфере кислорода, ток через пленку уменьшается и *p-i-n*-переход восстанавливается.

Пропускание тока через катод, выполненный из оксидированного алюминия и помещенный в атмосферу водорода, приводит к снижению сопротивления оксидной пленки.

При повышенных температурах наблюдалось также уменьшение концентрации кислорода в оксидной пленке, выделенной в свободном состоянии. На пластинках плавленной окиси алюминия типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было обнаружено снижение удельного сопротивления пластинки с $4 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^9$ Ом·см при нагревании ее в течение 130 ч в вакууме при температуре 450 °С. Нагревание пластинки при этой температуре в атмосфере кислорода вызывало увеличение сопротивления окиси алюминия с той же скоростью, а в случае водородной атмосферы сопротивление снижалось так же, как и в вакууме. Эти опыты свидетельствуют о существенном влиянии внешних условий на концентрацию кислорода в оксидной пленке, полученной любым способом.



Рис. 2-6. Схема для объяснения односторонней проводимости оксидной пленки первого класса.

Погруженный в электролит оксидированный образец еще сильнее, чем в сухом состоянии, проявляет одностороннюю проводимость: коэффициент выпрямления (отношение тока в проводящем направлении к току в непроводящем направлении) увеличивается до 5000—50 000, в то время как в сухом состоянии он равен 10—100 [Л. 152]. Это явление связано главным образом со следующими обстоятельствами:

1) В оксидной пленке обычно имеются дефектные места, обладающие высокой проводимостью. Дефекты обусловлены прежде всего коллоидными металлическими примесями в пленке, количество которых определяется чистотой алюминия, подвергающегося формовке. Дефекты могут возникать под действием содержащихся в электролите ионов хлора, разрушающе действующих на оксидированный алюминий. Причиной появления дефектов может явиться также неоднородность поверхности оксида, которая наблюдается в электронном микроскопе.

2) По мнению ряда авторов [Л. 9, 134], в оксидной пленке имеется небольшое число сквозных, либо доходящих почти до самой поверхности алюминия пор с диаметром менее 0,005 мкм. Суммарная площадь поперечного сечения пор составляет 10^{-8} — 10^{-6} площади оксидного слоя [Л. 9].

3) Электролит является обильным источником кислорода для окиси алюминия, если образец включен анодно, и источником водорода при приложении напряжения в обратном направлении. Если погруженный в электролит оксидированный образец включить катодно, происходит резкое снижение сопротивления оксидной пленки благодаря: наличию в оксидной пленке *p-i-n*-перехода, который под действием обратных токов и выделяющегося водорода быстро разрушается с образованием полупроводника типа *n*, обладающего низким удельным сопротивлением; обнажению дефектных мест в оксидной пленке; втягиванию в сквозные поры положительно заряженного относительно алюминия формовочного электролита (например, боратного) под действием совпадающих в этом случае по направлению электроосмотических и электростатических сил.

В связи с этим сопротивление в проводящем направлении оксидированного образца значительно ниже при погружении его в электролит, чем в сухом состоянии. Чем длительнее пропускается ток в проводящем направ-

лении через погруженный в электролит оксидированный образец, тем больше отклонение среднего состава оксидной пленки от стехиометрического в сторону уменьшения содержания в ней кислорода и тем ниже ее сопротивление.

В опытах Dekker и Urquhart [Л. 153] к включенному катодно образцу, погруженному в электролит, прикладывалось неизменное напряжение; ток при этом все время возрастал, не достигая насыщения, что свидетельствует о прогрессирующем изменении состава оксидной пленки в этом случае.

Если оксидированный образец, погруженный в электролит, включить анодно, сопротивление оксидной пленки быстро растет благодаря: восстановлению p - i - n -перехода в оксидной пленке в связи с наличием обильного источника ионов кислорода — электролита; частичной заформовке дефектных мест; выталкиванию формовочного электролита из сквозных пор под действием электроосмотических сил, превосходящих силу электрического притяжения электролита к поверхности металла [Л. 9].

Таким образом, исходя из существования в тонкой сплошной оксидной пленке на алюминии p - i - n -перехода, наличия в ней дефектов и учета действия электроосмотических сил на электролит в порах оксидной пленки, можно объяснить одностороннюю проводимость и ряд других интересных свойств оксидированного образца, погруженного в электролит, а также в сухом состоянии.

Аналогичные соображения о природе односторонней проводимости оксидной пленки на тантале одновременно с авторами были высказаны японскими учеными Kobayashi [Л. 140] и Sasaki [Л. 141], которые пришли к ряду количественных соотношений, достаточно хорошо подтверждающихся на опыте.

Убедительные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что причину асимметрии проводимости систем вентильный металл — оксидная пленка — металл следует искать в наличии слоев с p - i - n -проводимостью, приведены в работе А. П. Беловой, Л. Г. Горской и Л. Н. Закгейма [Л. 152].

2-19. НЕОКСИДНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

Помимо кислородных соединений (оксидов) можно назвать другие химические соединения металлов, способные образовывать тонкие пленки, обладающие электроизоляционными свойствами. Это — фтористые соединения (фториды), соединения с азотом, серой, селеном,

теллуридом, сурьмой (нитриды, сульфиды, селениды, теллуриды, антимониды) и др.

Фторидные пленки. Flaschen и Garn [Л. 154], изучали свойства фторидных пленок, полученных на алюминии и меди (удельное сопротивление AlF_3 и CuF_2 около 10^{14} Ом·см). Нанесенные в вакууме пленки CaF_2 , MgF_2 и LiF исследовали и другие авторы. Пленки фторидов толщиной 70—3000 нм наносились на стеклянные подложки со скоростью 0,5—10 нм/с при давлении $133 \cdot 10^{-6}$ — $133 \cdot 10^{-8}$ Па. Пробивное напряжение пленок обратно пропорционально корню квадратному из толщины пленки. Время перехода от предпробивного состояния пленки к пробоему составляет 10^{-7} — 10^{-8} с.

Нитридные пленки. Пленку нитрида бора можно получить на поверхности тугоплавкого металла (Mo, Ta, Nb, W), прогревая его в камере, наполненной трихлоридом бора при давлении $133 \cdot 10^{-1}$ — $399 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 900—1300 °C в течение 15—50 с. На подложке образуется слой бориды металла. Для образования нитрида бора производится дополнительная обработка поверхности при той же температуре в атмосфере β -трихлорборазола.

Пленку нитрида кремния можно получить катодным распылением кремния в атмосфере азота со скоростью менее 2 нм/с. Полученные пленки аморфны, имеют удельное сопротивление 10^{13} — 10^{15} Ом·см и $\epsilon = 6,3 \div 6,4$. Другой способ получения нитридных пленок — распыление мишени ионным пучком [Л. 155]. Получены пленки с $\text{tg } \delta = 10^{-3} \div 10^{-4}$, электрической прочностью 3 МВ/см, $\epsilon =$

Таблица 2-6

Удельное сопротивление и ТКР тантала и его соединений с азотом, кислородом и углеродом в диапазоне температур от —50 до 100 °C

Образец	ρ , мкОм·см	ТКР 10^{-6} °C $^{-1}$
Та (в куске)	13,5—18	3700
	13	3800
Та (пленка)	55	
	24—50	500—1800
	30	2100
β -Та	180—220	—100 до +100
	200	—50
Та ₂ N (в куске)	175	180
Та ₂ N (в пленке)	200—300	—60
		—50 до —100
	200—1500	+2 до —105
	200	—50 до —400
		—50
Та (пленка)	135	300 до —200
Та ₂ O ₅	Экспоненциальный рост	Положительный до большого отрицательного
Та _n C	80—300	300 до —200
ТаC (в куске)	30	—
ТаC (пленка)	180—300	300 до —200

$=6\div7$, удельным сопротивлением 10^{13} Ом·см. Потери в пленке наиболее чувствительны к ее составу и структуре. Наличие несвязанных ионов кремния повышает $\operatorname{tg} \delta$ за счет их релаксации. С увеличением энергии ионов от $8 \cdot 10^{-13}$ до $16 \cdot 10^{-13}$ Дж ($5\text{--}10$ МэВ) $\operatorname{tg} \delta$ несколько возрастает. С повышением давления в камере в пределах $(266\div1330) \cdot 10^{-4}$ Па $\operatorname{tg} \delta$, как правило, снижается. Нагревание подложки до 200°C ведет к росту $\operatorname{tg} \delta$.

Frank и Moberg [Л. 156] получили оксинитрид кремния распылением при помощи электронного луча поликристаллического кремния в газовой смеси $\text{N}_2\text{--N}_2\text{O}$. Толщина пленки около 150 нм. С повышением содержания в газовой смеси N_2O от 1 до 10% электрическая прочность возрастает от 6,9 до 10,9 МВ/см, а ϵ падает от 8,7 до 5,3. В интервале частот от 10^2 до 10^6 Гц изменение ϵ незначительно, а $\operatorname{tg} \delta$ увеличивается до 1%, что связано с возрастанием потерь в электродах. В интервале $25\text{--}125^\circ\text{C}$ при частотах от 1 до 10 кГц $\text{TK}\epsilon = 150 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$.

В последнее время нашли применение в микроэлектронике электроизоляционные свойства пленок нитрида кремния (Si_3N_4).

Пленки нитридов других металлов (например, тантала — Ta_2N) необязательно обладают электроизоляционными свойствами. Они могут иметь достаточно высокую электрическую проводимость и ТКР различного знака. Сравнение свойств пленок Ta_2N с другими пленками проведено в табл. 2-6 [Л. 157].

Глава третья

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДНОЙ ИЗОЛЯЦИИ В КОНДЕНСАТОРАХ

3-1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

Под оксидными понимаются конденсаторы, диэлектриком в которых служат тонкие пленки окислов металлов (алюминия, тантала, титана, ниобия, кремния и т. д.). Неорганическая оксидная изоляция значительно превосходит органическую по ряду характеристик, например по нагревостойкости, твердости, химической стабильности. Нанесенная на металл оксидная изоляция не уступает органической и по механической прочности, которая определяется свойствами подложки. Как указывалось в гл. 1, оксидная пленка на металле может быть образована либо в результате химической или электрохимической обработки поверхности проводника (методы группы А), либо путем осаждения или напыления оксида на поверхность изолируемого металла (методы группы Б).

Оксидные конденсаторы классифицируют на три большие группы в зависимости от вида второй обкладки конденсатора (первой металлической обкладкой служит сам металл, покрываемый оксидной пленкой). Для классификации оксидных конденсаторов в отечественной литературе установилась следующая терминология:

тип I — электролитические конденсаторы, в которых второй обкладкой служит электролит (за рубежом применяется аналогичное название);

тип II — оксидно-полупроводниковые конденсаторы, в которых второй обкладкой служит полупроводник (за рубежом такие конденсаторы называют электролитическими с твердым электролитом);

тип III — оксидно-металлические конденсаторы, в которых второй обкладкой служит металл, нанесенный поверх оксидной пленки (за рубежом для этих конденсаторов терминология не установилась, предлагались, в частности, следующие названия: металлизированные, тонкопленочные).

В зависимости от вязкости рабочего электролита электролитические конденсаторы делятся на жидкостные (с жидким электролитом) и сухие (с пастообразным электролитом). Другая классификация электролитических конденсаторов связана с формой анода — он может быть в виде фольговой спирали (спиральные конденсаторы), в виде проволоки (прямой и витой) (проволочные конденсаторы) и объемно-пористый (конденсаторы с объемно-пористым анодом; за рубежом — со спеченным анодом). Эта же классификация используется и для оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Наконец, оксидные конденсаторы классифицируются по названию металла, оксидная пленка которого используется в качестве диэлектрика: алюминиевые, танталовые, ниобиевые, кремниевые, титановые и т. д.

Сокращенные обозначения оксидных конденсаторов, принятые в нашей стране, приведены в табл. 3-1. В первом столбце указаны сокращенные обозначения групп конденсаторов, разработанных после 1960 г., а во втором — ранее разработанных конденсаторов, которые еще не вышли из употребления. Для сравнения в табл. 3-1 приведены обозначения конденсаторов постоянной емкости других типов.

Новые сокращенные обозначения помимо обозначения групп, приведенного в первом столбце, содержат

Таблица 3-1

Условные обозначения группы конденсаторов постоянной емкости

Новые обозначения	Старые обозначения	Группы конденсаторов
K10	КГК, ОКГК, КЛГ, КЛС, КЛС-Е, КМ, КП, КПС, КД, КДУ, КТ, КТВ, КТИ, КТП, КО, КДО, КТПМ, КОМ	Керамические на номинальное напряжение ниже 1600 В
K15	КВДС, КВИ, КВИ, КВК, КОБ	Керамические на номинальное напряжение 1600 В и выше
K20		Кварцевые
K21		Стеклянные
K22	СКМ, СКП-Т	Стеклокерамические
K23	ДС, КС	Стеклоэмалевые
K31	КСГ, КСО, КСОТ, СГМ, ССГ, СГО, СГО-С, ОСГ ₃	Слюдяные малой мощности
K32	КВ, КР, КБ	Слюдяные большой мощности
K40	БГТ, БМ, БМТ, КБГ, ОКБГ, КБН, ОКБП, КЗ, ОБПТ, ОКП, КБПС-Ф, СМ	Бумажные на номинальные напряжения ниже 1600 В с фольговыми обкладками
K41	КГУ, КБВ, КБГ-П, КБМ	Бумажные на номинальные напряжения 1600 В и выше с фольговыми обкладками
K42	МБГ, ОМБГ, МБГВ, МБГН, МБГН, МБГО, МБГТ, МБГЧ, МБМ, МБМЦ, МБП	Бумажные с металлизированными обкладками
K50	КЭ, ЭГЦ, ЭК, ЭМ, ЭМИ, ЭП, ЭС	Электролитические фольговые, алюминиевые
K51	ЭТ, ЭТН	Электролитические фольговые, танталовые, ниобиевые и др.
K52	ЭТО	Электролитические, объемно-пористые
K53		Оксидно-полупроводниковые
K54		Электролитические с проволочными анодами
K55		Оксидно-металлические
K60		Воздушные
K61	В, КВ, ВВ, ВМ	Вакуумные
K70	ОППТ, ПМ, ПО, ПОВ, ПСО	Полнстаторные с фольговыми обкладками
K71	МПО, МПГ-Ц, МПГО, МПГ-П	Полнстаторные с металлизированными обкладками
K72	ФД, ФГТИ, ФТ, ФЧ	Фторопластовые

Новые обозначения	Старые обозначения	Группы конденсаторов
K73	ПМГП	Полиэтилентерефталатные с металлизированными обкладками
K74		Полиэтилентерефталатные с фольговыми обкладками
K75	ПКГТ, ПКГТ-Е, ПКГИ	Комбинированные (пленочно-бумажные)
K76		Лакопленочные

следующий за ним буквенный индекс, указывающий на назначение конденсатора: П — для работы в цепях постоянного и переменного тока, Ч — для работы в цепях переменного тока, У — для работы в цепях постоянного и переменного тока и в импульсных режимах, И — для работы в импульсных режимах. Если индекс не обозначен, конденсатор предназначен для работы в цепях постоянного и пульсирующего тока. Последний индекс сокращенного обозначения, отделенный от остальных индексов через тире, представляет собой порядковый номер исполнения конденсатора данной группы, обозначает его конструкцию и включает в себя весь комплекс технических требований на данный конденсатор. Пример обозначения: К53-1 — конденсатор постоянной емкости, оксидно-полупроводниковый, предназначенный для работы в цепях постоянного и пульсирующего тока; порядковый номер 1; танталовый; диапазон емкостей 1,5—100 мкФ; диапазон рабочих напряжений 3—100 В.

Новые системы обозначений применяются только для вновь разработанных конденсаторов. Если же обновляются стандарты на конденсаторы, разработанные до 1960 г., их названия могут и не изменяться (см., например, новые ГОСТ на керамические конденсаторы типа КТИ [Л. 159], бумажные конденсаторы МБГЧ-1 [Л. 160] КБГ и ОКБГ [Л. 161], а также стекложмалевые типа КС [Л. 162]).

Остановимся подробнее на каждом из указанных типов оксидных конденсаторов.

I тип. Электролитические конденсаторы. Электролитические конденсаторы отличаются от

других видов электрических конденсаторов следующими основными особенностями:

1) В электролитических конденсаторах только одна обкладка (анод) является проводником первого рода (металлом), второй обкладкой служит проводник второго рода (электролит). При анодном включении вентильного металла оксидная пленка в контакте с электролитом может восстанавливаться, поэтому слабые места и частичные нарушения диэлектрика не приводят к его прогрессивному разрушению и рабочая напряженность поля в оксиде достигать $(4+5) \cdot 10^6$ В/см, т. е. по крайней мере в десятки раз больше, чем в других типах диэлектриков (бумага, керамика и пр.). Удельное объемное сопротивление электролита значительно выше, чем металла, поэтому и угол потерь в электролитических конденсаторах примерно на порядок больше, чем в бумажных конденсаторах. Наличие электролита ухудшает также температурные и частотные характеристики конденсаторов.

2) Электролитические конденсаторы (в обычном, «полярном» исполнении) проявляют резко выраженную одностороннюю проводимость: если оксидированная металлическая обкладка является анодом, ток утечки конденсатора невелик, но если она является катодом, ток утечки резко возрастает (коэффициент выпрямления, равный отношению токов в прямом и в обратном направлениях, имеет значение от 5000 до 50 000 [Л. 152]).

3) Электролитические конденсаторы, в особенности алюминиевые, имеют небольшое по сравнению с другими видами конденсаторов (бумажными, слюдяными и др.) сопротивление изоляции, так как в тонкой оксидной пленке имеется значительное количество проводящих дефектных мест, несмотря на эффект самовосстановления оксидной пленки в электролите; соответственно мала и постоянная времени саморазряда.

В зависимости от вязкости рабочего электролита электролитические конденсаторы делятся на жидкостные (с жид-



Рис. 3-1 Принцип устройства сухого электролитического конденсатора.

1 — корпус; 2 — оксидированная анодная фольга; 3 — прокладочная электролитом прокладка; 4 — катодная фольга; 5 — крышка с выводами.

ким электролитом) и сухие (с пастообразным электролитом). Анод жидкостного конденсатора может быть в виде фольговой спирали, в виде проволоки (прямой и витой) и объемно-пористым. Из жидкостных конденсаторов в настоящее время наиболее широко распространены танталовые с объемно-пористым анодом, рабочее напряжение которых не превышает 70—90 В из-за того, что в них для снижения $\operatorname{tg} \delta$ используется рабочий электролит с малым удельным объемным сопротивлением и потому низким напряжением искрения. Такие конденсаторы обладают рекордно высокими значениями удельных характеристик: удельный заряд до 2000—3000 мкКл/см³ и удельная емкость при напряжении 10 В порядка 200—300 мкФ/см³. При использовании для объемно-пористых анодов особо чистых порошков с уменьшенными размерами зерен можно повысить удельный заряд до 5000—6000 мкКл/см³.

По сравнению с жидкостными сухие электролитические конденсаторы отличаются простотой конструкции (рис. 3-1), пониженными значениями тока утечки и увеличенным сроком службы. Наиболее распространенными и дешевыми являются алюминиевые сухие электролитические конденсаторы, которые перекрывают по емкости диапазон от десяти долей микрофарады до десятков и сотен тысяч микрофарад. Эти конденсаторы выпускаются на напряжения от нескольких вольт до нескольких сотен вольт, но обычно не более 500 В.

Сухие электролитические конденсаторы, как правило, имеют спиральную конструкцию, анодом служит фольга, а пастообразным электролитом пропитывается бумажная или тканевая прокладка, напряжение к которой подводится с помощью катодной фольги. Сухие танталовые электролитические конденсаторы аналогичны по конструкции алюминиевым, но обладают значительно лучшими характеристиками.

К I типу — электролитическим конденсаторам примыкает оксидно-водяной конденсатор, предложенный М. М. Лернером, Х. Ф. Фазыловым и Н. И. Фальковским [Л. 16]. Конденсатор состоит из пластинчатого алюминиевого анода 1 (рис. 3-2), на котором методом электрохимического окисления последовательно образованы пористая оксидная пленка 2 (в щавелевой кислоте) и сплошная оксидная пленка 3 (в слабой кислоте или в воде). Анод 1 отделяется от катода из неоксидированной фоль-

ги 4 металлической прокладкой 5, покрытой толстой пористой оксидной пленкой 6, пропитанной глубокообессоленной водой 7. Такая конструкция имеет следующие преимущества:

1) Весьма инертная оксидная пленка на алюминии не растворяется в воде и не снижает удельного сопротивления воды (т. е. вода в таком конденсаторе хорошо консервируется).

2) Так как вода как диэлектрик работает в паре со сплошной оксидной пленкой, имеющей высокое ρ (около

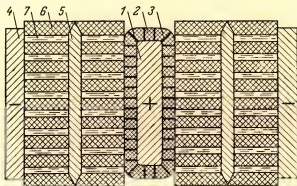


Рис. 3-2. Принцип устройства оксидно-водяного конденсатора.

1 — анод; 2 — тонкая пористая оксидная пленка; 3 — тонкая сплошная оксидная пленка; 4 — катод; 5 — металлическая прокладка; 6 — толстая пористая оксидная пленка; 7 — вода.

10^{15} Ом·см), то пониженное ρ воды не уменьшает полного сопротивления оксидного конденсатора.

3) Вода в таком конденсаторе работает и как электролит, поставляя аноду OH^- для «залечивания» микродефектов в оксидной пленке. Поскольку удельное сопротивление чистой воды несравненно выше, чем удельное сопротивление рабочих электролитов в электролитических конденсаторах, появляется возможность значительно увеличить рабочее напряжение конденсатора до 1000—1500 В и выше, в то время как в обычных электролитических конденсаторах рабочее напряжение не превышает 500 В из-за низкого потенциала искрения рабочего электролита.

Оксидирование анода и прокладки для оксидно-водяного конденсатора предпочтительно осуществлять в щавелевой кислоте, остаток которой легко возгоняется из пор при тепловой обработке (нагрев в течение не менее получаса при 400°C). Оксидирование анода в щавелевой кислоте с последующим оксидированием его в слабых кислотах (или в воде) позволяет создать оксидную пленку с лучшими электрическими характеристиками, чем в случае оксидирования только в очень слабых кислотах.

Следует тщательно подобрать материал для прокладки — носителя чистой воды. Прокладка должна быть достаточно тонкой, чтобы не увеличивать существенно габариты конденсатора; инертной, чтобы не снижать сопротивления удерживаемой ею чистой воды; механически прочной, чтобы выдерживать монтажные усилия при сборке конденсатора и механическое давление, возникающее под действием электростатического притяжения между электродами конденсатора.

Таким требованиям удовлетворяет прокладка из алюминиевой фольги (толщиной, например, 50 мкм), покрытая толстым пористым слоем окиси алюминия, созданная на поверхности фольги путем анодирования в щавелевой кислоте. Алюминиевая фольга для прокладки оксидируется так, чтобы металл был окислен почти по всей толщине; оставшийся металлический слой должен обеспечить необходимую механическую прочность прокладки при монтаже конденсатора и достаточно малое сопротивление, чтобы выровнять электрическое поле, действующее у поверхности оксидной пленки анода.

Приведем данные одного макета оксидно-водяного конденсатора, изготовленного из анодной фольги площадью 45×45 мм, толщиной 50 мкм по следующей технологии: 1) промывка фольги последовательно в спирте и в 50%-ной перекиси водорода, подогретой до 60°C ; 2) анодирование в 3%-ном водном растворе щавелевой кислоты на переменном токе (с плотностью тока 10 мА/см^2) при температуре 35°C в течение 10 мин (анодировались одновременно два образца в двух последовательно и навстречу включенных ваннах с электродами из нержавеющей стали); 3) промывка в проточной водопроводной воде, затем в дистиллированной воде; 4) сушка при комнатной температуре и темпера-

турная обработка при 400°C в течение 2 ч; 5) формовка в дистиллированной воде до 1200 В.

Прокладкой служила фольга площадью 50×50 мм, толщиной 50 мкм, оксидированная в щавелевой кислоте аналогично аноду в течение 50 мин; катодом — неоксидированная алюминиевая фольга толщиной 50 мкм. Макет конденсатора изготовлялся наложением на обе стороны смоченного водой анода пропитанных водой прокладок, поверх которых накладывалась катодная фольга. Макет, погруженный в воду с удельным сопротивлением 10^6 Ом·см, длительно выдерживал испытание напряжением 1000 В и имел емкость 0,196 мкФ.

Неполярный оксидно-водяной конденсатор может быть изготовлен, если в качестве катода использовать второй анод. Несколько электродов, соединенных параллельно, образуют пакет, который крепится в алюминиевом корпусе. Герметизировать конденсатор следует, например, эпоксидной смолой.

II тип. Оксидно-полупроводниковые конденсаторы. Качественным скачком в развитии оксидных конденсаторов явилось создание в конце 50-х годов оксидно-полупроводниковых конденсаторов (другое название — твердые электролитические конденсаторы), в которых жидкий или пастообразный электролит заменен полупроводником, обычно двуокисью марганца. На поверхность оксидированного вентильного металла последовательно наносятся три слоя: полупроводник, слой углерода, слой легкоплавкого металла или серебряной пасты. Второй и третий слои нужны для подведения тока к полупроводнику, выполняющему роль второй обкладки в конденсаторе. Схема устройства оксидно-полупроводникового конденсатора приведена на рис. 3-3.

Конденсаторы II типа благодаря отсутствию электролита имеют по сравнению с электролитическими повышенную надежность — примерно такую же, как у малогабаритных бумажных конденсаторов, большой срок службы — до 10—15 тыс. ч при полном рабочем напряжении и максимальной температуре, несравненно большую стабильность характеристик при изменении температуры и частоты, а также при хранении, значительно уменьшенные габариты, более широкий диапазон рабочих температур и повышенную механическую прочность. Рабочее напряжение конденсаторов этого типа обычно не превышает 35 В, хотя имеются сведения

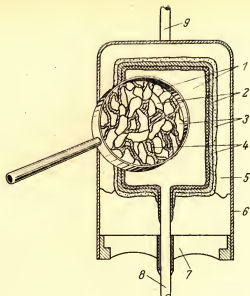


Рис. 3-3. Принцип устройства оксидно-полупроводникового конденсатора.

1 — объемно-пористый анод; 2 — оксидный слой, 3 — полупроводник; 4 — слой углерода; 5 — слой легкоплавкого металла; 6 — корпус; 7 — проходной изолятор; 8 — анодный вывод; 9 — катодный вывод.

о возможности повышения этого предела до значений 100—125 В.

III тип. Оксидно-металлические конденсаторы. Следующим шагом вперед в развитии оксидных конденсаторов явился отказ от применения в качестве второго электрода как электролита, так и полупроводника — второй обкладкой служит тонкий слой металла, который наносится непосредственно на поверхность оксидной пленки. Получающиеся оксидно-металлические конденсаторы отличаются особо малыми габаритами, стабильностью характеристик и представляют большой интерес для микроэлектроники, в особенности для интегральных схем, где требуются небольшие емкости (до 0,1—0,25 мкФ) при малых рабочих напряжениях.

Оксидные конденсаторы этого типа уже мало отличаются по конструкции от других видов конденсаторов

на основе неорганических электроизоляционных пленок. Основное различие заключается в способе нанесения тонкослойного диэлектрика на металл: в случае оксидных конденсаторов используются методы группы А, когда металл принимает участие в создании диэлектрической пленки, в других тонкопленочных конденсаторах используются методы группы Б. Кроме того, в оксидных конденсаторах используются только вентильные металлы, и конденсаторы всегда в той или иной степени проявляют униполярную проводимость.

Поэтому неполяризованное переменное напряжение, при котором может длительно работать конденсатор III типа, невелико. Для существенного повышения рабочего переменного напряжения необходимо, чтобы два полярных конденсатора, включенных встречно друг другу, были строго одинаковы по своим параметрам, иначе возникает асимметрия, которая приводит к резкому увеличению напряжения на одном из конденсаторов и пробоем его.

Для получения неполярного оксидно-металлического конденсатора, который имеет малый $\lg \delta$ (такого же порядка, как у бумажных конденсаторов) и может работать при достаточно больших переменных напряжениях, авторы предложили на оксидированную с двух сторон при напряжении до 1000 В алюминиевую пластину наносить вакуумным способом серебряные обкладки с краинами около 0,7—1 мм. В этом случае образуются два строго симметричных полярных последовательно и навстречу друг другу включенных конденсатора (один конденсатор серебряная обкладка — оксидная пленка — алюминиевая пластина; второй конденсатор алюминиевая пластина — оксидная пленка — серебряная обкладка).

Оксидированные алюминиевые пластины заданного размера (например, 4×9 мм) получают, надрезая через каждые 4 мм неоксидированную фольгу шириной 9 мм. Надрезанная фольга оксидируется до минимального тока утечки непрерывным или статическим способом при напряжении до 1000 В в слабом электролите или в обессоленной воде с удельным сопротивлением (при 20 °C) $3 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ Ом·см. В процессе оксидирования места надреза покрываются оксидной пленкой и утоняются, после чего пластины легко отделяются друг от друга. Для повышения пробивного напряжения конденсатора

оксидная пленка перед серебрением покрывается тонким слоем лака (например, цапонлаком).

Особенности оксидных конденсаторов различных типов следует учитывать при их выборе и применении, обеспечивая защиту от прохождения обратных токов (для полярных оксидных конденсаторов), защиту от опасного перенапряжения и защиту от опасного перегрева.

В последующих параграфах приведены характеристики оксидных конденсаторов в сравнении с характеристиками других типов электрических конденсаторов.

3.2. ЕМКОСТЬ И ДОПУСК ПО ЕМКОСТИ

На рис. 3-4 приведены диапазоны стандартных емкостей конденсаторов, выпускаемых за рубежом [Л. 163], допуски по емкости и максимальный стандартный заряд в микрокулонах (соответствующие сокращенные обозначения отечественных конденсаторов указаны в скобках в правой части рис. 3-1). Для сравнения на рисунке приведены значения для других групп конденсаторов. Приведенные данные относятся к 1966 г.

В 1970 г. фирма Siemens изготовила алюминиевый электролитический конденсатор емкостью 1 Ф на напряжение 3 В в корпусе диаметром 65 мм и высотой 110 мм. Масса конденсатора 610 г, объем 365 см³, удельная емкость 2740 мкФ/см², удельный заряд 8220 мкКл/см³. По сравнению с конденсатором той же емкости (но на напряжение 1,5 В), который демонстрировался на выставке радио- и телевизионной аппаратуры в Берлине в 1939 г., новый конденсатор имеет объем, равный 10,4% старого, массу 8,7%, удельную емкость 960% и удельный заряд 1920% [Л. 164].

Области, ограничивающие диапазоны стандартных емкостей и стандартных напряжений основных групп отечественных конденсаторов, приведены на рис. 3-5.

Международная электротехническая комиссия (МЭК) [Л. 165] рекомендует следующий ряд стандартных емкостей для алюминиевых электролитических конденсаторов: 1—(1,5)—2,2—(3,3)—4,7—(6,8)—10 и их десятичные производные (в скобках указаны значения менее распространенные).

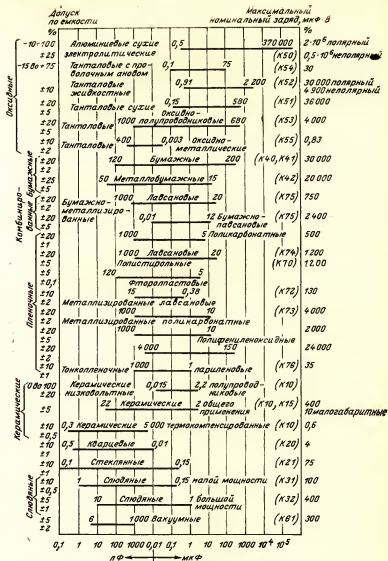


Рис. 3-4. Диапазоны емкостей зарубежных конденсаторов. В скобках — условные обозначения отечественных конденсаторов.

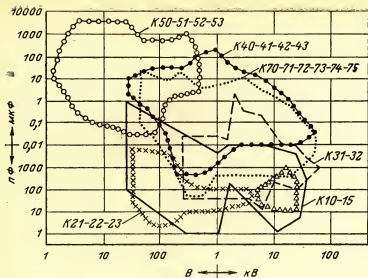


Рис. 3-5. Области ориентировочных диапазонов стандартных емкостей и стандартных напряжений основных групп отечественных конденсаторов.

Конденсаторы на номинальные напряжения меньше 100 В имеют допуск по емкости от -10 до $+100\%$ (специальные конденсаторы от -10 до $+50\%$). На напряжения больше 100 В допуск по емкости от -10 до $+50\%$ (у специальных конденсаторов от -10 до $+30\%$).

3.3. НОМИНАЛЬНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ

Под номинальным напряжением U_n конденсатора будем понимать наибольшее напряжение между обкладками, при котором он способен работать с заданной техническими условиями надежностью в установленном диапазоне рабочих температур. Номинальное напряжение, оговоренное стандартом, назовем стандартным напряжением U_s — оно маркируется на конденсаторе. Под рабочим напряжением подразумеваются значения постоянного и переменного напряжений, которые действуют на конденсаторе при его работе.

На рис. 3-6 приведены диапазоны стандартных напряжений постоянного тока (при 85°C) конденсаторов, выпускаемых за рубежом [Л. 163]. Приведено также

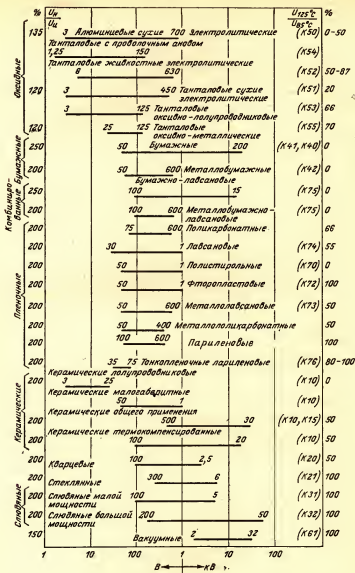


Рис. 3-6. Диапазоны номинальных напряжений постоянного тока (при 85 °C) зарубежных конденсаторов. В скобках — условные обозначения отечественных конденсаторов.

отношение номинального напряжения при 125 °С к стандартному при 85 °С. Кроме того, указано испытательное напряжение конденсатора по отношению к его стандартному. Этим напряжением можно руководствоваться при оценке допустимых перенапряжений на конденсаторе в переходных режимах. Допустимое напряжение переменного тока почти исключительно определяется рассеиваемым джоулевым теплом в обкладках и диэлектрическими потерями. Чтобы получить ориентировочное значение максимальной емкости, соответствующей каждому номинальному напряжению, можно воспользоваться значениями максимального стандартного заряда, приведенными на рис. 3-4.

Диапазоны стандартных напряжений и соответствующие им диапазоны емкостей отечественных конденсаторов можно установить из рис. 3-5.

Международная электротехническая комиссия [Л. 165] рекомендует следующий ряд стандартных напряжений для алюминиевых электролитических конденсаторов: 1—1,6—2,5—4—6,3—10 В и их десятичные производные при напряжениях меньше 250 В, а при напряжениях, равных или превышающих 250 В: 250—315—400—450 В.

3-4. РАБОЧИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Диапазон рабочих температур оксидных конденсаторов, выпускаемых за рубежом, приведен на рис. 3-7, где указано влияние температуры на емкость конденсатора, измеренную при 25 °С (если зависимость емкости от температуры нелинейна, указано изменение емкости при разных температурах; при линейной зависимости указано значение ТКС). Диапазоны рабочих температур конденсаторов, выпускаемых отечественной промышленностью, примерно соответствуют приведенным на рис. 3-4. Соответствующие сокращенные обозначения отечественных конденсаторов указаны в скобках.

3-5. РАБОЧИЕ ЧАСТОТЫ

Каждый реальный конденсатор обладает паразитной индуктивностью, которая определяется в основном конструкцией его выводов и составляет от единиц до десятков сотен и тысяч наногенри для разных типов конденсаторов [Л. 4]. Индуктивность существенно проявляется на высоких частотах, когда индуктивное сопротивление

		-100	-80	-65	-55	-40	-20	0	25	70	85	100	125	150	175	200	250	
Окисные	Алюминиевые сухие электролитические	-10%	0%	+10%									+30%				(K50)	
	Танталовые жидкостные электролитические	-12 до -30%	0%	+3%	+6%									+20%	+35%		(K52)	
	Танталовые сухие электролитические	-50%	0%	+20%	+40%												(K51)	
	Танталовые окисно-полупроводниковые	-12% -10%	0%	+10%	+15%												(K53)	
	Танталовые окисно-металлические	-4%	-2%	0%	+3%	+4%											(K55)	
Комбинированные	Бумажные	-2 до 25%	0%	+5%	+1%												(K40, K41)	
	Металлобумажные	-4%	0%		+2%									ТКС зависит от пропитки				(K42)
	Бумажно-лабсановые	-4%	0%		+4%												(K75)	
	Металлизированные бумажно-лабсановые	-1%	0%		+7%												(K75)	
	Поликарбонатные	-1,5%	-0,5%	0%	+0,5%	+1%												
	Лабсановые	-10%	-3%	0%	+2%	+15%	+20%										(K73)	
	Полистирольные	(-120 ± 20) · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹																(K70)
	Фторопластовые	-2%	0%	+1%	+2%										+5%	+10%		
	Металлизированные лабсановые	-6%	0%	+3%	+1,5%													(K72)
	Металлизированные поликарбонатные	-2% -1,5%	0%	0,4%	+1,5%													(K73)
Пленочные	Полифениленоксидные	-2%	-1%	0%	0%	-0,1%												
	Танкопленочные (парцеленовые)	+2%	0%		-3%												(K76)	
	Керамические низковольтные полупроводниковые	-30 до -60%	0%	-6 до +10%													(K10)	
	Керамические общего применения	ТКС +22% до 200 · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹																(K10, K15)
	Керамические термокомпенсированные (контролируется ТКС)																	(K10)
Керамические	Кварцевые ТКС	(0 ± 25 до 105 ± 25) · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹																(K20)
	Стекланные ТКС	(140 ± 25 · 10 ⁻⁶) °C ⁻¹																(K21)
	Слюдяные малой мощности групп ТКС В, С, D, E, F																	(K31)
	Слюдяные большой мощности групп ТКС В, С, D, E, F																	(K32)
	Вакуумные																	(K61)
Слюдяные																		°C
		-100	-80	-65	-55	-40	-20	0	25	75	85	100	125	150	175	200	250	

Рис. 3-7. Диапазоны рабочих температур зарубежных конденсаторов. В скобках — условные обозначения отечественных конденсаторов.

Группы ТКС: В — не оговаривается; С — $\pm 200 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; D — $\pm 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; E — от -20 до $+100 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; F — от 0 до $+70 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

начинает заметно влиять на реактивное сопротивление конденсатора. На собственной резонансной частоте емкостное сопротивление конденсатора равно индуктивному. На частотах, превышающих резонансную, сопротивление конденсатора становится индуктивным и конденсатор не обеспечивает опережения по фазе тока относительно напряжения. Поэтому частота рабочего напряжения конденсатора должна быть значительно ниже его резонансной частоты.

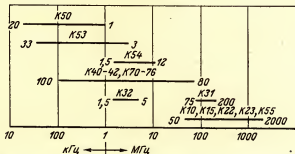


Рис. 3-8. Ориентировочные диапазоны резонансных частот конденсаторов различных групп.

На рис. 3-8 указаны ориентировочные диапазоны резонансных частот конденсаторов, относящихся к различным группам. Область вблизи верхней границы диапазона относится к конденсаторам данной группы, имеющим специальную конструкцию (высокочастотное исполнение) и малые габариты.

Lamphier [Л. 166] отмечает, что при использовании конденсаторов многие конструкторы радиоэлектронной аппаратуры пренебрегают влиянием индуктивности на частотную зависимость полного сопротивления конденсатора, что допустимо лишь на низких частотах. О полном сопротивлении конденсатора можно судить по степени ослабления им сигнала переменного тока, измеряемой в децибелах (за рубежом этот коэффициент назван «insertion loss coefficient»).

На рис. 3-9 приведены примеры частотных зависимостей степени ослабления сигнала для некоторых типов конденсаторов, выпускаемых за рубежом.

Расчет индуктивности сфероидального конденсатора производил И. М. Грач [Л. 167, 168], а высоковольтных

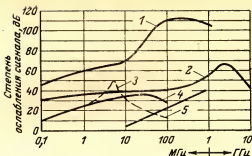


Рис. 3-9. Зависимость степени ослабления сигнала от частоты для некоторых типов зарубежных конденсаторов.

1 — тип 689P (10 мкФ); 2 — тип 1800 (6,8 мкФ); 3 — в цилиндрическом корпусе; 4 — проходной (0,1 мкФ); 5 — проходной керамической на 0,001 мкФ.

керамических конденсаторов — К. Е. Медведев [Л. 169]. Б. М. Тареев, М. М. Лернер, Т. И. Лернер [Л. 170, 171] указали на одну из возможностей учета индуктивности конденсатора при расчете потерь в нем под действием несинусоидального напряжения. Об учете индуктивности в режимах заряд-разряд конденсатора — см. [Л. 172].

3-6. ГАБАРИТНЫЕ РАЗМЕРЫ, МАССА И СТОИМОСТЬ КОНДЕНСАТОРА

Габаритные размеры электролитического конденсатора определяются его объемом v , для нахождения которого удобно воспользоваться удельными параметрами электролитических конденсаторов, подробно рассмотренными В. Т. Ренне [Л. 8, 173].

Объем конденсатора можно найти по удельному (приходящемуся на единицу емкости) объему $v_{уд}$ или по обратному значению — удельной емкости $c_{уд}$. Удельная емкость некоторых групп конденсаторов, например бумажных и слюдяных, обратно пропорциональна квадрату стандартного напряжения $c_{уд1} = C/v_1 = b_1/U_s^2$, а для других конденсаторов, например для электролитических и металlobумажных, обратно пропорциональна стандартному напряжению $c_{уд2} = C/v_2 = b_2/U_s$. В логарифмическом масштабе эти зависимости выражаются прямыми, наклон которых к оси абсцисс в первом случае больше, чем во втором.

Общий характер установленных В. Т. Ренне теоретических закономерностей сохраняется и для практических значений характеристик удельных емкостей, при вычислении которых использовался полный объем конденсаторов. Такие закономерности для современных отече-

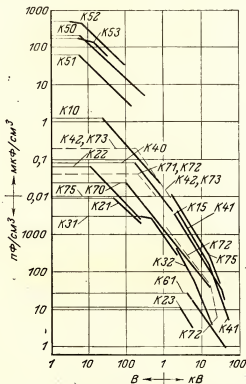


Рис. 3-10. Зависимости удельной емкости от стандартного напряжения для отечественных конденсаторов различных групп.

венных конденсаторов были построены М. М. Лернером и О. М. Терно (рис. 3-10). Графики на этом рисунке соответствуют максимальным удельным емкостям для каждой из групп конденсаторов.

Из выражений для удельных емкостей следует, что объем, а следовательно, и габариты, например, бумажных и слюдяных конденсаторов пропорциональны их

номинальной энергии, а электролитических и металлобумажных конденсаторов — их номинальному заряду [Л. 4]. Отметим, что за рубежом для сравнения различных электролитических конденсаторов по габаритам принято пользоваться удельным зарядом (рис. 3-11) [Л. 163] и табл. 3-2 [Л. 174]. Чем больше удельный заряд, тем меньше габариты конденсатора. Приведенные значения удельных зарядов вычислены без учета влияния выводов конденсаторов.

Таблица 3-2

Удельные заряды некоторых типов конденсаторов

Тип конденсатора	Удельный заряд, мкКл/см ²
Жидкостный танталовый конденсатор с объемно-пористым анодом:	
на 125 °С	8000
на 175 °С	2100
Сухой танталовый конденсатор:	
с гладким анодом	500
с травленным анодом	1800
Оксидно-полупроводниковый конденсатор с объемно-пористым анодом:	
в обычном исполнении	1000
для полупроводниковой техники	1500
для слуховых аппаратов	12 000
Малогогабаритный алюминиевый электролитический конденсатор	1500
Электролитический конденсатор в обычном исполнении	750
Металлобумажный конденсатор	95

Цилиндрические конденсаторы имеют больший удельный заряд, чем прямоугольные, хотя последние компактнее монтируются в схеме. У миниатюрных конденсаторов с малой емкостью удельный заряд меньше, чем у конденсаторов большой емкости, так как в первом случае возрастает доля корпуса и закраин диэлектрика в объеме конденсатора. В скобках на рис. 3-11 приведены соответствующие сокращенные обозначения отечественных конденсаторов.

Масса электролитического конденсатора пропорциональна его объему, так как удельная масса конденсатора в пределах каждой группы примерно постоянна. Таким образом, в зависимости от группы, к которой

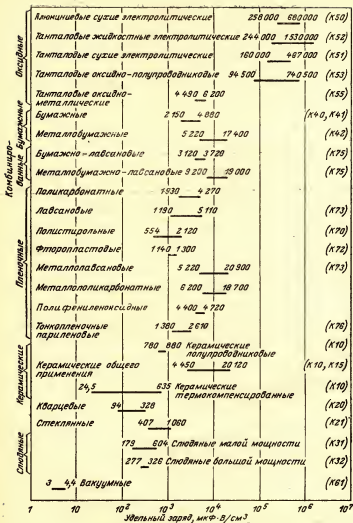


Рис. 3-11. Диапазоны удельных зарядов некоторых зарубежных конденсаторов. В скобках — условные обозначения отечественных конденсаторов.

принадлежит конденсатор, его масса достаточно однозначно определяется либо стандартным зарядом, либо стандартной энергией конденсатора. Сравнение конденсаторов разных групп по массе было произведено М. М. Лернером и О. М. Терно (графики на рис. 3-12 и 3-13). Эти графики построены по уравнениям регрессии, полученным в результате статистической обработки данных о массе самых легких конденсаторов соответствующих групп.

Стоимость конденсаторов в значительной степени определяется стоимостью используемых в нем материалов, а о расходе материалов можно составить представление по величине объема конденсатора. Так как объем конденсатора пропорционален его номинальному заряду или номинальной энергии, то логично предположить возможность существования однозначной связи между

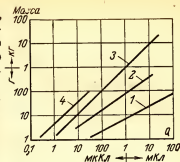


Рис. 3-12. Прямые статистической связи между массой и стандартным зарядом Q (в логарифмическом масштабе) различных конденсаторов.

1 — электролитические конденсаторы, линейный коэффициент корреляции $r=0,939$; 2 — металлобумажные конденсаторы, $r=0,96$; 3 — бумажные конденсаторы, $r=0,965$; 4 — слюдяные конденсаторы, $r=0,952$.

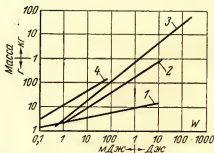


Рис. 3-13. Прямые статистической связи между массой и стандартной энергией W .

1 — электролитические конденсаторы, линейный коэффициент корреляции $r=0,875$; 2 — металлобумажные конденсаторы, $r=0,936$; 3 — бумажные конденсаторы, $r=0,962$; 4 — слюдяные конденсаторы, $r=0,943$.

стоимостью конденсатора и этими параметрами. С этой целью Т. И. Лернер и М. М. Лернер [Л. 4, 175, 176] проанализировали действовавшие до 1967 г. оптовые цены на некоторые группы электролитических конденсаторов для электронной аппаратуры, в результате чего было показано, что стоимость электролитических, металлобумажных и фторопластовых конденсаторов достаточно однозначно определяется их номинальным зарядом, а стоимость бумажных и слюдяных конденсаторов — их

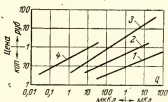


Рис. 3-14. Прямые статистической связи между оптовой ценой и стандартным зарядом Q (в логарифмическом масштабе) различных конденсаторов.

1 — электролитические конденсаторы, линейный коэффициент корреляции $r = 0,969$; 2 — металлобумажные конденсаторы, $r = 0,941$; 3 — бумажные конденсаторы, $r = 0,97$; 4 — слюдяные конденсаторы, $r = 0,897$.

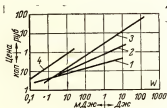


Рис. 3-15. Прямые статистической связи между оптовой ценой и стандартной энергией W .

1 — электролитические конденсаторы, линейный коэффициент корреляции $r = 0,897$; 2 — металлобумажные конденсаторы, $r = 0,92$; 3 — бумажные конденсаторы, $r = 0,949$; 4 — слюдяные конденсаторы, $r = 0,799$.

энергией. Сравнение по стоимости самых дешевых конденсаторов различных групп по данным прейскурантов, действующих с 1967 г. и позднее [Л. 177, 178], было произведено М. М. Лернером и О. М. Терно (рис. 3-14 и 3-15) на основании статистической обработки этих данных.

По данным Graff [Л. 179], объем производства американскими компаниями алюминиевых электролитических конденсаторов составляет треть от общего объема производства конденсаторов постоянной емкости в долларах и 10% в штуках. Стоимость новых алюминиевых конденсаторов примерно в 2 раза и масса примерно в 3 раза меньше, чем у соответствующих фольговых танталовых конденсаторов при примерно одинаковых характеристиках.

3-7. СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗОЛЯЦИИ

Сопротивление изоляции конденсаторов определяется электропроводностью диэлектрика на постоянном токе и зависит от температуры. На рис. 3-16 приведены значения сопротивления изоляции зарубежных конденсаторов, измеренные при 25°C [Л. 163]. Для керамических, стеклянных и слюдяных конденсаторов они указаны непосредственно в мегомах. Сопротивление изоляции спиральных конденсаторов (бумажных и пленочных) вычисляется путем деления приведенного значения постоянной времени конденсатора (в $\text{МОм} \cdot \text{мкФ}$) на емкость конденсаторов. Для электролитических конденсаторов приводится значение тока утечки, поскольку сопротивление конденсатора нелинейно. На графике для каждой группы конденсаторов указаны значения коэффициента, показывающего, во сколько раз уменьшается сопротивление изоляции при повышении температуры до 125 и 170°C по отношению к сопротивлению изоляции при 25°C . Сокращенные обозначения соответствующих отечественных конденсаторов приведены в скобках.

3-8. ПОЛЯРНОСТЬ КОНДЕНСАТОРОВ

Все группы электрических конденсаторов, за исключением оксидных (К30—К55), неполярны, т. е. безразлично, на какой из выводов конденсатора подавать положительный или отрицательный потенциал. Оксидные конденсаторы, как правило, полярны: потенциал анода (обозначается на конденсаторе знаком «+») должен быть выше потенциала катода. Если специальный катодный вывод отсутствует и катодом служит металлический корпус, обозначение анода может быть опущено. При несоблюдении полярности конденсатора через него проходит большой ток, что приводит к перегреву и отказу конденсатора.

В действовавших ранее стандартах и ТУ на оксидные конденсаторы (например, ГОСТ 5561-64 на конденсаторы электролитические типа КЭ) и в некоторых ныне действующих ТУ условие, защищающее конденсатор от прохождения обратных токов, заключается в том, что амплитудное значение составляющей напряжения переменного тока не должно превышать величину напряжения постоянного тока. Это условие, вообще говоря, не-

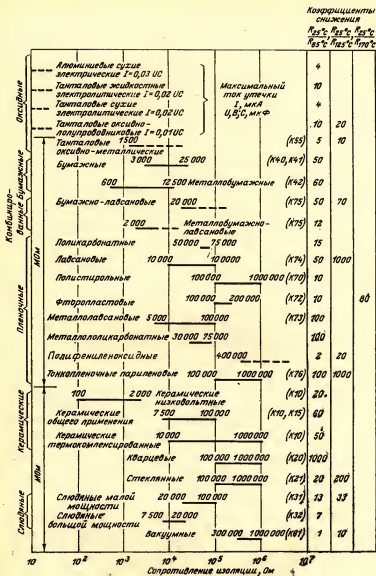


Рис. 3-16. Диапазоны сопротивления изоляции (при 25 °С) зарубежных конденсаторов. В скобках — условные обозначения отечественных конденсаторов.

применимо, если переменная составляющая (пульсация) напряжения на конденсаторе несинусоидальна.

При несинусоидальной пульсации, как показано в [Л. 4], должно соблюдаться следующее условие защиты полярного конденсатора от обратных токов: абсолютная величина отрицательного пика Δ^- пульсации рабочего напряжения не должна превышать постоянной составляющей U_0 рабочего напряжения. Под отрицательным понимается пик пульсации, противоположный по знаку постоянной составляющей рабочего напряжения. Пики пульсации несинусоидального напряжения измеряются с помощью диодного вольтметра с закрытым входом. Вольтметр может быть проградуирован непосредственно в пиковых значениях либо в значениях, составляющих 0,707 пикового.

В частном случае синусоидальной пульсации, когда положительный и отрицательный пики пульсации равны амплитуде синусоиды, сформулированное условие защиты переходит в то, которое ранее оговаривалось для электролитических конденсаторов. Однако, наоборот, распространять условие, справедливое для синусоидальной пульсации, на случай несинусоидальной пульсации нельзя, если амплитуде синусоидального напряжения сопоставлять полуразмах Δ' несинусоидального напряжения.

Под полуразмахом Δ' понимается полусумма абсолютных значений положительного Δ^+ и отрицательного Δ^- пиков пульсации. Полуразмах измеряется непосредственно по осциллографу либо вычисляется по пикам пульсации

$$\Delta' = (\Delta^+ - \Delta^-) / 2. \quad (3-1)$$

Формулы связи положительного пика Δ^+ с полуразмахом пульсации для наиболее часто встречающихся в электронной технике форм пульсации (рис. 3-17) приведены в табл. 3-3.

Пусть на полярном оксидном конденсаторе действует постоянное напряжение $U_0 = 50$ В и пульсация с полуразмахом $\Delta' = 50$ В. Определим, защищен ли конденсатор от прохождения обратных токов в случае: а) когда пульсация синусоидальная; б) когда пульсация представляет собой последовательность примыкающих друг к другу половин синусоиды и в) отстоящих друг от друга половин синусоиды (рис. 3-18).

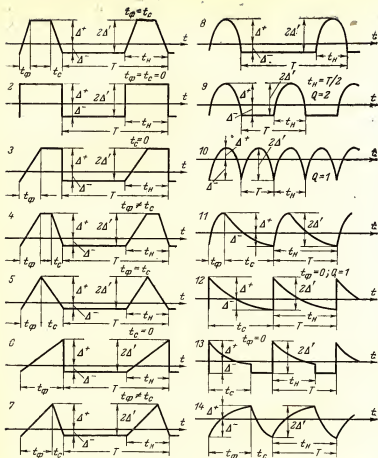


Рис. 3-17. Несинусоидальная пульсация, составленная из последовательности импульсов разной формы.

1 — равнобедренная трапеция; 2 — прямоугольник; 3, 4 — неравнобедренная трапеция; 5 — равнобедренный треугольник; 6 — прямоугольный треугольник; 7 — косугольный треугольник; 8, 9, 10 — половина синусоиды; 11 — отрезки синусоиды и экспоненты; 12, 13, 14 — отрезки экспоненты.

Если пользоваться условием, что амплитуда (полуразмах) напряжения не должна превышать U_0 , то обратные токи не должны проходить во всех трех случаях. В действительности же [см. табл. 3-3 и формулу (3-1)], в случае «б» $\Delta^- = (-4/\pi) \cdot 50 = -63,5$ В, т. е. отрицательный пик пульсации на 13,5 В превосходит по-

Таблица 3-3

Связь пика пульсации с параметрами несинусоидальной кривой

№ кривой на рис. 3-17	Формулы расчета положительного пика пульсации
1, 4	$\Delta^+ = 2\Delta' \left[1 - \left(\frac{1}{Q} - \frac{t_\Phi}{2T} - \frac{t}{2T} \right) \right]$
2	$\Delta^+ = 2\Delta' \left(1 - \frac{1}{Q} \right)$
3	$\Delta^+ = 2\Delta' \left[1 - \left(\frac{1}{Q} - \frac{t_\Phi}{2T} \right) \right]$
5, 6, 7	$\Delta^+ = \Delta' \left(2 - \frac{1}{Q} \right)$
8	$\Delta^+ = 2\Delta' \left(1 - \frac{2}{\pi Q} \right)$
9	$\Delta^+ = 2\Delta' \left(1 - \frac{1}{\pi} \right)$
10	$\Delta^+ = 2\Delta' \left(1 - \frac{2}{\pi} \right)$
11	$\Delta^+ = 2\Delta' \left[\frac{1}{1 - \exp(-t_\Phi/\tau)} - \frac{\tau}{T} - \frac{2t_\Phi}{\pi T} \right]$
12	$\Delta^+ = 2\Delta' \left[\frac{1}{1 - \exp(-T/\tau)} - \frac{\tau}{T} \right]$
13	$\Delta^+ = 2\Delta' \left\{ 1 - \frac{\tau}{T} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_\Phi}{\tau}\right) \right] \right\}$
14	$\Delta^+ = 2\Delta' \left\{ 1 - \frac{\tau}{T} - \frac{\tau_\Phi}{T} + \frac{t_\Phi}{T [\exp(t_\Phi/\tau) - 1]} - \frac{t_\Phi}{T [1 - \exp(-t_\Phi/\tau)]} \right\}$

Примечание. τ_Φ и τ — время экспоненциального изменения напряжения в пределах нарастания и спада импульса в $e \approx 2,72$ раза, t_Φ и t_c — длительность фронта и спада импульса; T — период следования импульсов; Q — скважность импульсов.

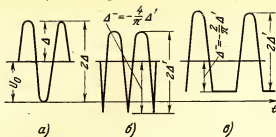


Рис. 3-18. К защите конденсатора от прохождения обратных токов при разных формах пульсации напряжения с одинаковым размахом $2\Delta'$.

а — пульсация синусоидальная, безопасный случай; б — несинусоидальная — последовательность половинок синусоиды со скважностью, равной 1, опасный случай; в — несинусоидальная — последовательность половинок синусоиды со скважностью равной 2, безопасный случай.

стоянное напряжение по абсолютной величине. А в случае «в» $\Delta' = (-2/\pi) \cdot 50 = -31,8$ В, т. е. отрицательный пик пульсации на 18,2 В меньше постоянного напряжения по абсолютной величине.

Следовательно, в случаях «а» и «в» конденсатор защищен от прохождения обратных токов, а в случае «б» наступит пробой полярного оксидного конденсатора.

Чтобы избежать возникновения опасных обратных токов, когда рассмотренное выше условие не выполняется, можно последовательно с полярным конденсатором включить второй полярный конденсатор навстречу первому, причем номинальное напряжение второго конденсатора должно быть не меньше превышения абсолютной величины отрицательного пика пульсации над постоянной составляющей. Некоторые неполярные варианты оксидных конденсаторов выпускаются в одном корпусе. Это — пусковые электролитические конденсаторы (типа ЭП), конденсаторы для электросварочной аппаратуры (типа ЭС), а также неполярные танталовые конденсаторы (типа ЭТН).

3.9. ПОТЕРИ ПРИ СИНУСОИДАЛЬНОЙ ПУЛЬСАЦИИ

Конденсатор нагревается за счет рассеяния джоулева тепла, выделяющегося в нем под действием постоянной и переменной составляющих рабочего напряжения. Переменную составляющую напряжения на конденсато-

ре называют пульсацией рабочего напряжения. Тепло, выделяющееся под действием постоянного напряжения, обычно значительно ниже допустимого для конденсатора уровня, так как сопротивление конденсатора постоянному току очень велико (см. § 3-7). Поэтому нагрев конденсатора постоянной составляющей напряжения, как правило, не учитывается. Если на конденсаторе действует синусоидальная пульсация напряжения на частоте Ω с амплитудой Δ , активная мощность P_c , выделяющаяся в конденсаторе, равна:

$$P_c = 0,5\Delta^2\Omega C_p \operatorname{tg} \delta_a = P_r \operatorname{tg} \delta_a,$$

где P_r — реактивная мощность конденсатора.

Значения (в процентах) $\operatorname{tg} \delta$ основных групп зарубежных конденсаторов, измеренные при 25 °С, приведены на рис. 3-19 [Л. 163]. Данные указаны для трех значений частоты: 120 Гц, 1 кГц и 1 МГц.

Так как $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора на заданной частоте и для заданной рабочей температуры является величиной постоянной, мощность потерь на этой частоте однозначно определяется реактивной мощностью конденсатора или амплитудой синусоидального напряжения, действующего на конденсаторе, или реактивным током, протекающим через конденсатор. Для конденсаторов некоторых типов (например, слюдяных, керамических) ограничивают допустимую реактивную мощность, а для других (например, для оксидных, бумажных, металлобумажных и др.) ограничивают амплитуду переменной составляющей напряжения. За рубежом принято ограничивать реактивный ток. На рис. 3-20 приведены значения коэффициента допустимого нагрева χ , определяющего, какую часть в процентах от стандартного напряжения составляет максимально допустимая амплитуда синусоидального напряжения на частоте 50 Гц.

Если на конденсаторе действует синусоидальная пульсация частотой f , превышающей 50 Гц, потери возрастают и допустимая амплитуда синусоиды должна быть меньше. Из сравнения мощности потерь на двух частотах f_0 и $f > f_0$ следует соотношение

$$\Delta_f = \Delta_{f_0} \sqrt{\frac{f_0 \operatorname{tg} \delta_{f_0} C_{pf_0}}{f \operatorname{tg} \delta_f C_{pf}}} \quad (3-2)$$

В диапазоне частот от 50 Гц до 10 кГц можно считать, что емкость конденсатора мало зависит от частоты,

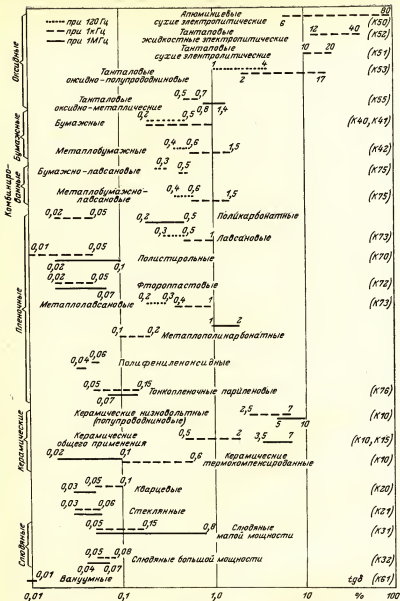


Рис. 3-19. Значение $\text{tg } \delta$ (при 25 °C) основных групп зарубежных конденсаторов. В скобках — условные обозначения отечественных конденсаторов.

а частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ конденсаторов разных групп, для которых оговаривается коэффициент χ , располагается между двумя предельными случаями: когда $\operatorname{tg} \delta$ не зависит от частоты и когда $\operatorname{tg} \delta$ изменяется прямо пропорционально частоте. На рис. 3-21—3-23 приведены частотные зависимости относительного коэффициента мощности $\operatorname{tg} \delta / \operatorname{tg} \delta_0$ для оксидных, бумажных, металло-

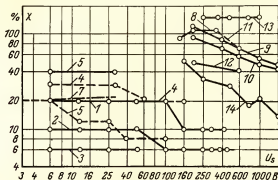


Рис. 3-20. Зависимость от стандартного напряжения коэффициента допустимого нагрева χ отечественных конденсаторов синусоидальной пульсации частотой 50 Гц. Точками указаны значения, приведенные в стандартах.

1 — конденсаторы типа К50-3 (20 мкФ); 2 — К50-3 (>20 мкФ); 3 — К50-3 (>100 мкФ); 4 — ЭТ, ЭТН; 5 — К52-1; 6 — К53-1 от 0,033 до 0,68 мкФ; 7 — К53-1 (от 1 до 100 мкФ); 8 — БМ; 9 — БГТ, К40У-6 (до 2 мкФ); 10 — БГТ (от 4 до 10 мкФ); 11 — БМТ; 12 — К40П-1; 13 — МВГЧ; 14 — МБМ.

бумажных и пленочных конденсаторов; $\operatorname{tg} \delta_0$ — минимальное значение $\operatorname{tg} \delta$ в частотной зависимости. Эти зависимости построены М. М. Лернером по графикам, приведенным в [Л. 8, 9].

В первом предельном случае $\Delta_f = \Delta_{f_0} \sqrt{f_0/f}$, во втором $\Delta_f = \Delta_{f_0} f_0/f$. Для бумажных и металлобумажных конденсаторов (К40, К41, К42) частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ ближе к первому случаю и расчет амплитуды синусоиды на 50 Гц следует производить по соответствующей этому случаю формуле. Для алюминиевых электролитических конденсаторов (К50) частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ промежуточная между первым и вторым случаем, и для ориентировочных расчетов можно пользоваться для частот до

1000 Гц формулой для первого случая, а для частот выше 1000 Гц — формулой для второго случая. Аналогично производится расчет и для конденсаторов типа К52. Для конденсаторов типа К53 (оксидно-полупроводниковых) расчет допустимой амплитуды производится так же, как и для бумажных конденсаторов.

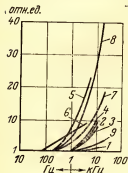


Рис. 3-21. Частотные зависимости относительного коэффициента мощности оксидных конденсаторов.

1 — КЭ-450-ОМ при +20 и +60 °С; 2 — КЭ-450-М при +20 и +60 °С; 3 — КЭ-20-ОМ при 20 и 60 °С; 4 — КЭ-12-М при 20 и 60 °С; 5 — ЭТО-1, 50 В, 10 мкФ при 200 °С; 6 — ЭТО-1, 6 В, 80 мкФ при 200 °С; 7 — ЭТ, 30 В при 20 °С; 8 — К53, 20 В, 6,8 мкФ; 9 — К54. Минимальное значение $\text{tg } \delta$. 1 — 7%; 2 — 1%; 3 — 7%; 4 — 7%; 5 — 3%; 6 — 5%; 7 — 14%; 8 — 5%; 9 — 8%.

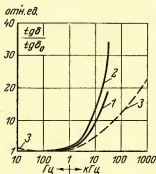


Рис. 3-22. Частотные зависимости относительного коэффициента мощности металобумажных и бумажных конденсаторов.

1 — металобумажные при 20 °С; 2 — при 70 °С; 3 — бумажные. Минимальное значение $\text{tg } \delta$. 1, 2 — 0,25%; 3 — 0,2%.

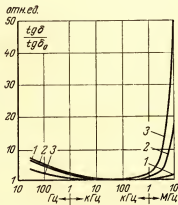


Рис. 3-23. Частотные зависимости относительного коэффициента мощности высоковольтных пленочных конденсаторов.

1 — полиэтиленовый 2000 мкФ, 20 кВ; 2 — то же, 250 пФ, 3,5 кВ; 3 — фторопластовый 24 кВ, небольшой емкости. Минимальное значение $\text{tg } \delta$. 1, 2 — 0,25%; 3 — 0,2%.

Stankiewicz [Л. 181] приводит следующую эмпирическую формулу для расчета действующего значения U допустимого переменного напряжения на конденсаторе: $U = 110 \sqrt{v_0 / (f C_0)}$, где v_0 — объем конденсатора, см³; f — частота, Гц; C_0 — емкость, мкф.

Имелось также предложение устанавливать максимально допустимое действующее значение U переменной составляющей напряжения на конденсаторе по коэффициенту теплопередачи α , которому пропорционально количество тепла, излучаемое конденсатором в секунду. В установившемся тепловом режиме

$$\alpha = \frac{U^2 \cdot 2\pi f C \operatorname{tg} \delta}{S \Delta \theta},$$

где S — поверхность конденсатора; $\Delta \theta$ — перепад температур в конденсаторе, измеряемый с помощью термистора, вмонтированного внутрь конденсатора. Если известно значение α , то

$$U = \sqrt{\frac{S \alpha \Delta \theta}{2\pi f C \operatorname{tg} \delta}}$$

при условии, что $\Delta \theta$ не превышает 10 °С.

На рис. 3-24 приведена зависимость допустимого значения переменного тока через конденсатор от объема субминиатюрных алюминиевых электролитических конденсаторов с травленной фольгой по данным Campbell [Л. 95].

Loth [Л. 182—184] определял допустимое переменное напряжение на конденсаторе по его допустимому нагреву. Нагрев считается допустимым, если разность температур внутри конденсатора и на поверхности корпуса равна 10 °С (при этом температура окружающей среды равна 40 °С). Зависимость предельно допустимой тепловой нагрузки от размеров алюминиевого электролитического конденсатора приведена в табл. 3-4 [Л. 182]. Отмечается возможность работы полярных алюминиевых конденсаторов в звуковом диапазоне, причем предпочти-

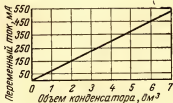


Рис. 3-24. Зависимость допустимого значения переменного тока от объема зарубежных субминиатюрных алюминиевых конденсаторов с травленной фольгой.

тельно использовать конденсаторы с гладким анодом, так как у них $1g \delta$ и эквивалентное последовательное сопротивление меньше, чем у конденсаторов с травленным анодом.

Оehme [Л. 185] сравнивал значения удельного коэффициента теплоотдачи реальных электролитических конденсаторов при нагреве переменным током и тепловой модели конденсатора. Модель представляла собой ци-

Таблица 3-4

Зависимость предельно допустимой нагрузки алюминиевых электролитических конденсаторов от их размеров

Размер корпуса: диаметр на высоту, мм ²	Предельно допу- стимая нагрузка, мВт	Размеры корпуса: диаметр на высоту, мм ²	Предельно допу- стимая нагрузка, мВт
6,5×20	94	16×30	380
8,5×20	130	16×40	432
10×20	158	18×30	450
10×25	186	18×40	564
12×25	232	21×40	666
12×30	270	25×40	825
12×35	308	25×50	980

линдрический корпус, заполненный жидкостью. Жидкость нагревалась и одновременно перемешивалась магнитной мешалкой. Среднее значение α , полученное для моделей с различными размерами корпуса, равно $5 \cdot 10^{-3}$ Вт·см⁻²·К⁻¹, а для реальных конденсаторов не превышает $2,5 \cdot 10^{-3}$ Вт·см⁻²·К⁻¹. Это несоответствие объяснялось тем, что у реальных конденсаторов имеет место дополнительный теплоотвод через выводы.

Ограничение реактивной мощности или амплитуды переменной составляющей напряжения с учетом коэффициента превышения температуры χ защищает конденсатор от опасного нагрева главным образом за счет потерь в диэлектрике. Однако проходящий через конденсатор ток может быть настолько значительным, что он вызовет опасный нагрев конденсатора за счет потерь в металлических обкладках и выводах. Поэтому этот случай может иметь место в конденсаторах на большие реактивные мощности на достаточно высоких частотах.

Д. М. Казарновский [Л. 186 и др.] показал, что при неблагоприятных конструктивных соотношениях или из-

менениях технологии изготовления конденсаторов из-за потерь в обкладках может заметно возрасти $\lg \delta$ конденсатора. Им выведены формулы расчета потерь для дискового, трубчатого и намотанного конденсаторов.

3-10. ПОТЕРИ ПРИ НЕСИНУСОИДАЛЬНОЙ ПУЛЬСАЦИИ

Сокращение габаритов, массы и стоимости устройств с нелинейными элементами вынуждает использовать конденсаторы в напряженных режимах. В связи с этим представляет большой интерес расчет потерь в конденсаторах при несинусоидальном воздействии. Расчету потерь при несинусоидальном воздействии было посвящено значительное число работ [Л. 187—203].

В статье Hagedorn [Л. 196] сделана попытка не только учесть разложение несинусоидального напряжения в ряд Фурье, но и аппроксимировать частотную зависимость $\lg \delta$ конденсатора выражением вида $\lg \delta = a/\omega + b/\omega$. Недостаток подхода Hagedorn заключается в том, что он использовал неточную формулу для расчета мощности потерь на разных частотах — нужно было учесть, что емкость C_n конденсатора, входящая в формулу $P_n = 0,5 \Delta^2_n \omega C_n \lg \delta_n$, должна быть измерена по параллельной схеме замещения. Игнорирование этого обстоятельства привело к ошибочному выводу, что если кривая несинусоидального напряжения содержит скачки (длительность нарастания напряжения равна нулю), ряд мощностей должен расходиться. В результате были получены неверные соотношения для малых длительностей нарастания напряжения. Кроме того, Hagedorn рассмотрел только одну форму трапецеидального напряжения при фиксированной скважности трапецеидальных импульсов.

Работы [Л. 192—195, 197, 199, 201] были посвящены исследованию потерь силовых бумажных конденсаторов, работающих на частоте 50 Гц при наличии высокочастотных составляющих напряжения. В этом частном случае можно считать, что $\lg \delta$ конденсатора вплоть до 20-й гармоники остается постоянным (рис. 3-22).

Рядом авторов при расчете потерь в конденсаторах, подвергающихся воздействию импульсного напряжения, использовался метод переходных характеристик. При этом эквивалентная схема конденсатора представлялась в виде n параллельно соединенных цепочек $r_n C_n$, каждая из

которых соответствует определенному релаксационному процессу, протекающему в конденсаторе с постоянной времени τ_k .

Экспериментальная проверка, проведенная А. А. Кругловым [Л. 204], показала, что этот метод может обеспечить необходимую для практики точность только в том случае, когда емкость используемых конденсаторов существенно зависит от частоты, а индуктивностью конденсатора можно пренебречь. Кроме того, этот метод можно использовать только при условии, что ϵ диэлектрика в конденсаторе практически не зависит от напряженности электрического поля. Если частотная зависимость емкости конденсатора выражена незначительно, как у керамических конденсаторов типа КВИ-3 или К15-5 из материала 4а-2, то при установлении этой зависимости, а также при ее графоаналитической обработке могут быть допущены большие погрешности.

В связи с изложенным А. А. Круглов и др. отказались от использования метода переходных характеристик и предложили экспериментальный метод нахождения потерь конденсаторов, работающих в импульсном режиме, по эквивалентной постоянной времени, которая обуславливает такую же величину потерь в конденсаторе, как и его реальная проводимость. В этом случае сложная эквивалентная схема конденсатора, в которой учтены потери во всех его элементах, а также все реактивные параметры конденсатора, сводится к последовательной цепочке, составленной из идеальной емкости $C_{\text{экв}}$ и активного сопротивления $r_{\text{экв}}$, имеющих эквивалентную постоянную времени $\tau_{\text{экв}} = r_{\text{экв}} C_{\text{экв}}$.

В общем случае $\tau_{\text{экв}}$ конденсатора зависит от многих параметров импульсного напряжения и характеристик конденсатора, поэтому ее трудно определить чисто аналитическим путем; в связи с этим $\tau_{\text{экв}}$ находят экспериментально. Потери в конденсаторе при несинусоидальном воздействии можно экспериментально оценивать не по эквивалентной постоянной времени, а по эквивалентному значению тангенса угла потерь на определенной частоте.

Недостаток введения всякого рода эмпирических эквивалентных параметров конденсаторов — будь то эквивалентная постоянная времени или эквивалентное значение $\text{tg } \delta$ — для вычисления потерь конденсаторов заключается в том, что практически невозможно с их

помощью охватить все многообразие несинусоидальных режимов и разновидностей конденсаторов. Даже при синусоидальном воздействии для многих типов конденсаторов до сих пор не созданы удовлетворительные нормы на допустимые потери. Поэтому необходимо располагать методикой аналитической оценки потерь в конденсаторе с заданной точностью при любом несинусоидальном воздействии и для любого конденсатора. С помощью такой методики можно было бы по нормам потерь, существующим для синусоидальной пульсации, оценивать возможность применения конденсаторов при заданной форме несинусоидального воздействия.

Для решения этой задачи Б. М. Тареев, М. М. Лернер и Т. И. Лернер [Л. 170, 171 и 205] предложили метод оценки опасности перегрева конденсатора при несинусоидальном воздействии заданной формы и, если опасность велика, метод расчета потерь с заданной точностью.

Сущность метода заключается в следующем. Пусть к конденсатору приложено синусоидальное напряжение с действующим значением U и частотой f . В конденсаторе рассеивается мощность потерь P_c . Во сколько раз возрастут потери в конденсаторе, если к нему приложить несинусоидальное напряжение $u(t)$ с тем же действующим значением U ? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо вычислить сумму

$$P_{nc} = \pi f \sum_{n=1}^{\infty} \Delta_n^2 C_{pn} \operatorname{tg} \delta_n,$$

где P_{nc} — потери в конденсаторе при несинусоидальном воздействии; Δ_n — амплитуда n -й гармоники разложения несинусоидального напряжения $u(t)$ в ряд Фурье, причем

$$\sqrt{0,5 \sum_{n=1}^{\infty} \Delta_n^2} = U;$$

C_{pn} — емкость конденсатора, измеренная на n -й гармонике по параллельной схеме замещения; $\operatorname{tg} \delta_n$ — тангенс угла потерь конденсатора, измеренный на n -й гармонике.

Из приведенной формулы видно, что P_{nc} изменяется в зависимости от вида частотной зависимости емкости C_p и $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора при фиксированной форме не-

синусоидального напряжения. Очевидно, минимальное значение мощности потерь P_{\min} равно P_c . Если вычислить максимальное значение мощности потерь P_{\max} , можно оценить ширину возможного диапазона потерь в конденсаторе при воздействии несинусоидального напряжения заданной формы по коэффициенту $\eta_{\max} = P_{\max}/P_{\min}$. Б. М. Тареев и М. М. Лернер показали, как вычислить этот коэффициент.

Можно доказать, что для безындукционных конденсаторов максимальная мощность P_{\max} выделяется в конденсаторе с s -схемой замещения. У такой схемы емкость, измеренная по последовательной схеме замещения, частотно независима, а тангенс угла потерь растет пропорционально частоте (рис. 3-25). Простейшая s -схема двухэлементная последовательная (емкость C_s включена последовательно с сопротивлением r_s).

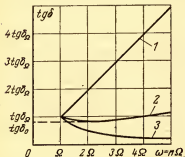


Рис. 3-25. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ конденсаторов с разными схемами замещения. 1 — p -схема; 2 — критическая схема; 3 — s -схема замещения.

Для этих же конденсаторов минимальная мощность P_{\min} выделяется в конденсаторе с p -схемой замещения. Емкость p -схемы, измеренная по параллельной схеме замещения, частотно независима, а тангенс угла потерь обратно пропорционален частоте (см. рис. 3-25). Простейшая p -схема двухэлементная параллельная (емкость C_p включена параллельно сопротивлению R_p).

Для общего случая пилообразного напряжения, составленного из последовательности косоугольных треугольных импульсов с произвольной скважностью Q (кривая 7 на рис. 3-17), М. М. Лернер [Л. 205] получил следующее выражение в замкнутой форме для расчета η_{\max} :

$$\eta_{\max} = \frac{Q^2}{\gamma_{\Phi}^2 \pi^2 \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{Q} \right)} \left\{ \frac{\gamma_{\Phi}}{1 - \gamma_{\Phi}} + \frac{AQ \operatorname{tg} \delta_0}{\pi} (a - 1) \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \frac{A}{4} (a + 1) \right] - \frac{\gamma_{\Phi} Q \operatorname{tg} \delta_0}{(1 - \gamma_{\Phi}) \pi} \left[A - \frac{1}{(1 - \gamma_{\Phi}) a} \right] (b - a) - \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{Q \operatorname{tg} \delta_{\Omega}}{4\pi} \left[A - \frac{1}{(1-\gamma_{\Phi})a} \right]^2 (b^2 - a^2) + \\
& + \frac{Q \operatorname{tg} \delta_{\Omega}}{4\pi} \left[Aa - \frac{b}{(1-\gamma_{\Phi})a} + \frac{\gamma_{\Phi}}{1-\gamma_{\Phi}} \right]^2 \left[1 - \right. \\
& \left. - \frac{1}{b^2} \exp \left(-\frac{4\pi}{\operatorname{tg} \delta_{\Omega}} \right) \right] \}. \quad (3-3)
\end{aligned}$$

Здесь $\gamma_{\Phi} = t_{\Phi}/t_{\text{ш}}$ — относительная длительность нарастания импульса (t_{Φ} — длительность фронта, $t_{\text{ш}}$ — длительность импульса); $Q = T/t_{\text{ш}}$ — скважность импульсов (T — период следования импульсов); $\operatorname{tg} \delta_{\Omega}$ — тангенс угла потерь конденсатора, измеренный на частоте следования импульсов ($\Omega = 2\pi/T$); коэффициенты A , a и b соответственно равны:

$$\begin{aligned}
A &= 1 + \frac{\gamma_{\Phi}}{(1-\gamma_{\Phi})b} \exp \left(-\frac{2\Omega}{\operatorname{tg} \delta_{\Omega}} \right) - \frac{1}{(1-\gamma_{\Phi})a} \exp \left(-\frac{2\pi}{\operatorname{tg} \delta_{\Omega}} \right); \\
a &= \exp \left(-\frac{2\pi\gamma_{\Phi}}{Q \operatorname{tg} \delta_{\Omega}} \right); \\
b &= \exp \left(-\frac{2\pi}{Q \operatorname{tg} \delta_{\Omega}} \right).
\end{aligned}$$

Полученная формула справедлива для конденсаторов, у которых $\operatorname{tg} \delta_{\Omega} = 0,1$. По мере роста $\operatorname{tg} \delta_{\Omega}$ максимальный поправочный коэффициент стремится к единице.

Рассмотрим два предельных случая — безопасный и опасный.

Безопасный случай — узкий диапазон возможных потерь в конденсаторе. Если $\gamma_{\Phi} = 0,5$, импульс приобретает форму равнобедренного треугольника (кривая 5 на рис. 3-17) и формула (3-2) принимает вид:

$$\begin{aligned}
(\eta_{\text{макс}})_{\gamma_{\Phi}=0,5} &= \frac{4Q^2}{\pi^2 (4/3 - 1/Q)} \left\{ 1 + \frac{Q \operatorname{tg} \delta_{\Omega}}{\pi} \left(\frac{A^2}{4} - \frac{A^2 b^2}{4} - \right. \right. \\
& \left. - A + A\sqrt{b} - AB + Ab\sqrt{b} + 2\sqrt{b} - b - 1 \right) + \\
& \left. + \frac{Q \operatorname{tg} \delta_{\Omega}}{4\pi} (Ab + 1 - 2\sqrt{b})^2 \left[1 - \frac{1}{b^2} \exp \left(-\frac{4\pi}{\operatorname{tg} \delta_{\Omega}} \right) \right] \right\},
\end{aligned}$$

где $A = 1 + (1/b - 2/\sqrt{b}) \exp(-2\pi/\operatorname{tg} \delta_{\Omega})$.

В частном случае, когда скважность равна единице, $\eta_{\text{макс}} = 1,215$. Таким образом, для такой формы кривой ширина возможного диапазона потерь в конденсаторе невелика: $P_{\text{макс}}$ превышает $P_{\text{мин}}$ всего на 21%. В этом

случае мощность потерь в конденсаторе можно считать равной верхней границе диапазона:

$$P_{\text{ис}} = \eta_{\text{макс}} P_{\text{с}}.$$

Допустимые параметры несинусоидального воздействия в случае малых $\eta_{\text{макс}}$ нетрудно найти, исходя из допустимых параметров синусоидального воздействия. Выше указывалось, что для многих конденсаторов допустимая амплитуда Δ_{50} синусоидального напряжения на частоте 50 Гц определяется значением коэффициента превышения температуры χ (см. рис. 3-17)

$$\Delta_{50} = \chi U_s,$$

где U_s — стандартное напряжение конденсатора. Чтобы найти допустимую амплитуду Δ_f на другой частоте, нужно воспользоваться формулой (3-1). Допустимое действующее значение синусоидального напряжения равно $U_c = \Delta_f / \sqrt{2}$.

Так как мощность, выделяющаяся при несинусоидальном воздействии, в $\eta_{\text{макс}}$ раз больше, чем при синусоидальном воздействии с тем же действующим значением, то допустимое действующее значение $U_{\text{ис}}$ несинусоидального напряжения при условии равных потерь должно быть в $\sqrt{\eta_{\text{макс}}}$ раз меньше напряжения U_c

$$U_{\text{ис}} = \Delta_f / \sqrt{2\eta_{\text{макс}}}. \quad (3-4)$$

По допустимому действующему значению можно найти остальные параметры несинусоидального напряжения (полуразмах Δ' , положительный Δ^+ и отрицательный Δ^- пики пульсации), если воспользоваться коэффициентом амплитуды и формулами, приведенными в табл. 3-3.

Под коэффициентом амплитуды понимается отношение полуразмаха Δ' к действующему значению пульсации $k_a = \Delta' / U$. Формулы расчета коэффициента амплитуды для несинусоидальных кривых на рис. 3-17 даны в табл. 3-5. В табл. 3-5 $\gamma_{\text{ср}}$ — средняя относительная длительность изменения напряжения, равная полусумме относительной длительности нарастания ($\gamma_{\text{ф}} = t_{\text{ф}} / t_{\text{и}}$) и спада ($\gamma_{\text{с}} = t_{\text{с}} / t_{\text{и}}$) напряжения.

Для треугольных импульсов любой формы $\gamma_{\text{ср}} = 0,5$ и коэффициент амплитуды не зависит от формы треугольника (см. формулу табл. 3-5 для кривых 5, 6, 7 на рис. 3-17). Зависимость коэффициента амплитуды от $\gamma_{\text{ср}}$

Таблица 3-5

Связь между коэффициентом амплитуды и параметрами несинусоидальной пульсации

№ кривой на рис. 3-17	Формулы для расчета коэффициента амплитуды
1, 4	$k_a = \frac{0,5Q}{\sqrt{Q \left(1 - \frac{4}{3} \gamma_{cp}\right) - (1 - \gamma_{cp})^2}}$
2	$k_a = \frac{0,5Q}{\sqrt{Q-1}}$
3	$k_a = \frac{0,5Q}{\sqrt{Q \left(1 - \frac{2}{3} \gamma_{\Phi}\right) - (1 - \gamma_{\Phi}/2)^2}}$
5, 6, 7	$k_a = \frac{Q}{\sqrt{\frac{4}{3}Q - 1}}$
8	$k_a = \frac{Ql}{\sqrt{2Q - 16/\pi^2}}$
9	$k_a = \frac{2}{\sqrt{4 - 16/\pi^2}} = 1,295$
10	$k_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 16/\pi^2}} = 1,62$
11	$k_a = 0,5 \sqrt{2T} / \left[\tau \operatorname{cth} \frac{t_c}{2\tau} - 4\tau \left(1 + \frac{2t_{\Phi}}{\pi\tau} \right) \left(\frac{\tau}{T} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2t_{\Phi}}{\pi T} \right) + 2T \left(\frac{\tau}{T} + \frac{2t_{\Phi}}{\pi T} \right)^2 + t_{\Phi}^2 \right]^{\frac{1}{2}}$
12	$k_a = 0,5 \sqrt{2T} / \sqrt{\tau \left[\operatorname{cth} \left(\frac{T}{2\tau} \right) - \frac{2\tau}{T} \right]}$
13	$k_a = 0,5 \sqrt{2T} / \left[1 - \exp \left(-\frac{t_c}{\tau} \right) \right] \times \\ \times \sqrt{\tau \left[\operatorname{cth} \frac{t_c}{2\tau} - \frac{2\tau}{T} \right]}$

№ кривой на рис. 3-17	Формулы для расчета коэффициента амплитуды
14	$ \begin{aligned} k_a = 0,5 \sqrt{T} / & \left[\frac{\tau_\Phi}{2} \operatorname{cth} \frac{t_\Phi}{2\tau_\Phi} + \frac{\tau}{2} \operatorname{cth} \frac{t_c}{2\tau} + \right. \\ & + \frac{t_\Phi t_c}{T \left[1 - \exp \left(-\frac{t_\Phi}{\tau_\Phi} \right) \right]^2} + \frac{t_\Phi t_c}{T \left(\exp \frac{t_c}{\tau} - 1 \right)^2} + \\ & + \frac{2t_\Phi t_c}{T \left(\exp \frac{t_c}{\tau} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{t_\Phi}{\tau_\Phi} \right) \right]} + \\ & + \frac{2t_c (\tau - \tau_\Phi) - 2\tau T}{T \left[1 - \exp \left(-\frac{t_\Phi}{\tau_\Phi} \right) \right]} + \frac{2t_c (\tau - t_\Phi) - 2\tau T}{T \left(\exp \frac{t_c}{\tau} - 1 \right)} - \\ & \left. - \frac{(\tau - \tau_\Phi)^2}{T} \right] \frac{1}{2} \end{aligned} $

Примечание. τ_Φ и τ — время экспоненциального изменения напряжения в пределах нарастания и спада импульса в $e \approx 2,72$ раза.

и скважности $Q = T/t_n$ трапецидальных импульсов приведена на рис. 3-26. Эта зависимость охватывает и случай треугольных импульсов ($\gamma_{cp} = 0,5$).

Опасный случай — широкий диапазон возможных потерь в конденсаторе. Импульсы прямоугольные ($\gamma_\Phi = 1$ — см. кривую *б* на рис. 3-17). Для этого случая формула (3-2) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned}
(\eta_{\max})_{\gamma_\Phi=1} = & \frac{Q^2}{\pi^2 \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{Q} \right)} \left\{ \frac{AQ \operatorname{tg} \delta_R}{\pi} \left(b - 1 - \right. \right. \\
& - \frac{Ab^2}{4} + \frac{A}{4} \Big) - 1 + \frac{Q \operatorname{tg} \delta_R}{4\pi} \left[Ab + \frac{2\pi}{Q \operatorname{tg} \delta_R} - 1 \right]^2 \times \\
& \times \left[1 - \frac{1}{b^2} \exp \left(-\frac{4\pi}{\operatorname{tg} \delta_R} \right) \right] \Big\},
\end{aligned}$$

где

$$A = 1 + \frac{2\pi}{bQ \operatorname{tg} \delta_R} \exp \left(-\frac{2\pi}{\operatorname{tg} \delta_R} \right).$$

Если скважность \bar{Q} равна единице, то при $\gamma_{\Phi}=1$

$$\eta_{\max} = \frac{3}{\pi \operatorname{tg} \delta_{\Sigma}}.$$

т. е. максимальный поправочный коэффициент велик и тем больше, чем меньше $\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}$ конденсатора. Например, при $\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}=0,01$ $\eta_{\max} \approx 100$, а при $\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}=0,001$ $\eta_{\max} \approx 1000$.

Таким образом, диапазон возможных потерь в этом случае очень широк и резко возрастает опасность перегрева конденсатора при несинусоидальном напряжении по сравнению с синусоидальным с тем же действующим значением.

Ширину возможного диапазона потерь при других значениях γ_{Φ} в интервале от 0,5 до 1 и при скважностях, больших единицы, можно оценить по формуле (3-2).

В случае широкого диапазона возможных потерь допустимое действующее значение несинусоидального напряжения, вычисленное по формуле (3-3), может оказаться существенно заниженным, если частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора окажется близкой к частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ p -схемы замещения.

Таким образом, в случае широкого диапазона возможных потерь в конденсаторе для вычисления $U_{\text{ис}}$ следует пользоваться поправочным коэффициентом η , который в отличие от максимального η_{\max} равен отношению точного значения потерь $P_{\text{ис}}$ в конденсаторе к минимальным потерям $P_{\text{мин}}$

$$U_{\text{ис}} = \frac{\Delta f}{\sqrt{2} V \eta}.$$

Чтобы рассчитать мощность потерь в конденсаторе при воздействии несинусоидального напряжения $u(t)$, необходимо располагать частотными, переходными или импульсными характеристиками конденсатора.

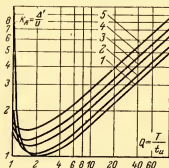


Рис. 3-26. Зависимость коэффициента амплитуды от скважности трапецеидальных импульсов.

Средняя относительная длительность $\gamma_{\text{ср}}$ изменения напряжения: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,4; 5 — 0,5.

Частотная (передаточная) характеристика $K(j\omega)$ представляет собой реакцию цепи на единичную синусоиду, переходная характеристика $a(t)$ — реакцию цепи на единичную функцию (функцию Хевисайда), а импульсная характеристика $h(t)$ — реакцию цепи на единичный импульс (функцию Дирака). Известно, что производная от переходной характеристики $a(t)$ является импульсной характеристикой цепи, а импульсная характеристика связана с передаточной характеристикой цепи прямым и обратным преобразованиями Фурье

$$K(j\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) \exp(-j\omega t) dt;$$

$$h(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} K(j\omega) \exp(j\omega t) d\omega.$$

Отсюда следует, что по известной переходной или импульсной характеристике конденсатора можно вычислить его передаточную характеристику и наоборот.

Измеренные характеристики цепи затем аппроксимируются аналитическими зависимостями, которые используются непосредственно для расчета $P_{\text{нс}}$ (и η), если применяется метод рядов Фурье. Для расчета $P_{\text{нс}}$ (и η) в замкнутой форме с помощью преобразования Лапласа (или интеграла Дюамеля) найденные аппроксимирующие зависимости используются для синтеза схем замещения конденсатора. После этого вычисляются потери на активных элементах схемы.

Методы аппроксимации частотных зависимостей $\text{tg } \delta$ конденсатора и синтеза схем замещения конденсаторов рассмотрены в следующем параграфе.

3-11. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ СХЕМЫ КОНДЕНСАТОРОВ

Создание эквивалентной схемы конденсатора по его характеристикам, полученным экспериментально, относится к обратной задаче теории цепей, т. е. к синтезу цепи. Чаще всего пользуются частотными характеристиками емкости и $\text{tg } \delta$ конденсатора, хотя можно пользоваться и другими характеристиками, например переходными или импульсными.

Синтез эквивалентной схемы обычно осуществляют методом «проб и ошибок», подбирая в соответствии

с опытом и интуицией исследователя ту или иную схему так, чтобы она возможно лучше описывала экспериментально снятые зависимости. Другой способ — привлечение аппарата синтеза линейных цепей, наиболее подробно описанного в [Л. 206]. Наконец, можно вместо синтеза схемы замещения оценить границы множества различных схем, включающих схему замещения конденсатора.

К первому методу относятся работы Goudswaard [Л. 207, 208]. Он описывал танталовые оксидно-полупроводниковые конденсаторы с помощью простейшей последовательной схемы замещения, считая, что эквивалентное последовательное сопротивление меняется от частоты и температуры. Эквивалентное последовательное сопротивление оксидной пленки на тантале обратно пропорционально частоте и может быть найдено на низких частотах. У обкладок конденсатора это сопротивление является частотно-зависимым в диапазоне высоких частот. Измерение эквивалентного последовательного сопротивления дает некоторую информацию о качестве изделия на различных стадиях изготовления конденсатора.

Broadbent [Л. 209, 210] предложил эквивалентную схему электролитического конденсатора (рис. 3-27), в которой C — эквивалентная последовательная емкость, обусловленная емкостью оксидных пленок двух последовательно соединенных фольг, r — сопротивление фольги и контактов, L — эквивалентная последовательная индуктивность намотанной секции и контактов, C_1 — емкость пропитанной электролитом прокладки, заключенной между двумя фольгами. Эта схема хорошо описывает зависимость кажущегося сопротивления от частоты во всем диапазоне частот, однако не объясняет падения эквивалентной последовательной емкости на частотах до 10 кГц. Указанное падение можно объяснить, если учесть распределенное сопротивление и емкость полостей в травленной фольге [Л. 211].



Рис. 3-27. Эквивалентная схема электролитического конденсатора.

Peckema и Beesley [Л. 212] предлагают рассматривать алюминиевые и танталовые фольговые электролитические конденсаторы как линию с распределенными параметрами. Получены общие формулы, связывающие полное сопротивление конденсатора с сопротивлением электролита, пористостью прокладок и размерами конденсатора. Найденные частотные характеристики полного сопротивления достаточно хорошо согласуются с опытными данными, за исключением тех случаев, когда индуктивность конденсатора значительна. О сравнении спирального конденсатора с длинной линией — см. также [Л. 213].

Цепи с распределенными параметрами могут с успехом использоваться в качестве схем замещения оксидных конденсаторов с объемно-пористым анодом [Л. 214, 215], а также тонкопленочных оксидно-металлических конденсаторов [Л. 216] и др. Ниситани [Л. 215] решал уравнение однородной длинной линии для цилиндрического и для плоского объемно-пористого анода. Он получил хорошее совпадение теоретических и опытных данных.

В. С. Симонян и М. А. Карапетян [Л. 217] осуществили неоптимальный синтез методом Боде схемы замещения влажного текстильного материала по его частотным зависимостям активной и реактивной проводимостей в диапазоне частот от 10 до 200 кГц. Аппроксимация частотных характеристик произведена по пяти точкам на частотах 10, 50, 100, 150, 200 кГц. Полученные системы из пяти линейных алгебраических уравнений решались при различных влажностях на вычислительной машине.

Найденное выражение проводимости двухполюсника разложено в непрерывную дробь, которой соответствует цепная схема, изображенная на рис. 3-28.

Б. М. Тареев, М. М. Лернер и Т. И. Лернер [Л. 170, 218—220] предложили вместо поиска схемы замещения, частотные зависимости емкости и $\operatorname{tg} \delta$ которой адекватны экспериментально найденным частотным зависимостям, рассмотреть предельные схемы замещения с частотными зависимостями, между которыми находится экспериментальная. Во многих случаях такими предельными схемами замещения служит простейшая параллельная (p -схема) и простейшая последовательная (s -схема).

Часто удобно пользоваться не предельными схемами, а промежуточной между ними схемой замещения. Для поиска такой схемы авторы исследовали трехэлементные схемы замещения, состоящие из одной емкости и двух сопротивлений [Л. 218, 220 и 438]. Могут быть два независимых типа трехэлементных схем (схемы I и II на рис. 3-29). Эти схемы не сводятся друг к другу или к простейшим схемам замещения. Лишь в пределе, ког-

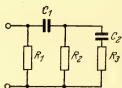


Рис. 3-28. Цепная схема замещения влажного текстильного материала.

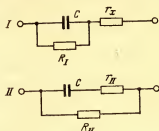


Рис. 3-29. Усложненные схемы замещения конденсатора.

да $R_I = R_{II} = \infty$, обе схемы превращаются в простейшую последовательную, а при $r_I = r_{II} = 0$ — в простейшую параллельную схему. Для схемы I

$$C_{sI} = C + \frac{1}{\omega^2 R_I^2 C},$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C R_I} + \omega C r_I + \frac{r_I}{\omega C R_I^2},$$

а для схемы II

$$C_{sII} = \frac{1 + \omega^2 C^2 (r_{II} + R_{II})^2}{\omega^2 C R_{II}^2};$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C R_{II}} + \omega C r_{II} + \frac{\omega C r_{II}^2}{R_{II}}.$$

В этих выражениях C_{sI} и C_{sII} — емкости конденсаторов в схемах I и II, измеренные по последовательной схеме замещения.

Если ввести переменную $y = r/R$ и исследовать ее на экстремум, можно показать, что для каждого фиксированного значения $\operatorname{tg} \delta_0$ существует критическое макси-

мальное значение $y_{кр}$. Значение $y_{кр}$ одинаково для обеих трехэлементных схем и равно:

$$y_{кр} = 0,5(\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_0} - 1).$$

Параметры критической схемы замещения:
для схемы *I*

$$C = 0,5C_{с1кр} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_0}} \right);$$

$$R_{Iкр} = \frac{1}{\omega_0 C} \frac{\operatorname{tg} \delta_0}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_0} - 1}; \quad r_{Iкр} = \frac{\operatorname{tg} \delta_0}{2\omega_0 C};$$

для схемы *II*

$$C = 2C_{сIIкр} \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_0} (1 + \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_0})};$$

$$R_{IIкр} = \frac{2}{\omega_0 C \operatorname{tg} \delta_0};$$

$$r_{IIкр} = \frac{2}{\omega_0 C \operatorname{tg} \delta_0} (\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta_0} - 1).$$

Подставив параметры критической схемы в выражения для схем *I* и *II*, нетрудно получить следующую одинаковую для схем *I* и *II* зависимость:

$$\operatorname{tg} \delta = 0,5 \operatorname{tg} \delta_0 (\omega/\omega_0 + \omega_0/\omega).$$

Приравняв нулю производную по ω от этого выраже-

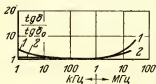


Рис. 3-30. Частотные зависимости относительного коэффициента мощности керамических конденсаторов. 1 — 40 пФ; 2 — 100 пФ. Минимальное значение $\operatorname{tg} \delta$. 1 — 0,014%; 2 — 0,037%.

ния, получим, что $\operatorname{tg} \delta$ имеет минимум при $\omega = \omega_0$ и этот минимум равен $\operatorname{tg} \delta_0$ (рис. 3-25). Наоборот, если частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора имеет минимум при некоторой частоте, то схема замещения конденсатора близка к критической и параметры этой схемы можно рассчитать на частоте, соответствующей минимуму $\operatorname{tg} \delta$, по указанным выше формулам.

Критическую схему замещения удобно привлекать для описания керамических, слюдяных и некоторых оксидно-фторидно- и сульфидно-металлических конденсаторов, частотная зависимость которых проходит через минимум (рис. 3-30—3-32), характеристики построены М. М. Лернером по зависимостям, приведенным в [Л. 8].

Если схема замещения конденсатора близка к критической, а значение максимального поправочного коэффициента η_{\max} велико, можно вычислить поправочный коэффициент η по простой формуле, полученной в [Л. 170]:

$$\eta = \frac{1 + \eta_{\max} \Omega^2 / \omega_0^2}{1 + \Omega^2 / \omega_0^2},$$

где Ω — частота несинусоидального напряжения; η_{\max} — максимальный поправочный коэффициент для этого напряжения; ω_0 — частота, при которой $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора

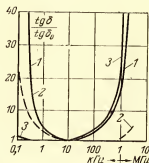
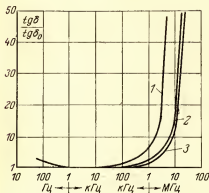


Рис. 3-31. Частотные зависимости относительного коэффициента мощности слюдяных конденсаторов.

1 — 200 пФ; 2 — 500 пФ; 3 — 1000 пФ. Минимальное значение $\operatorname{tg} \delta$.
1, 2 — 0,01%; 3 — 0,017%.

Рис. 3-32. Частотные зависимости относительного коэффициента мощности конденсаторов на различных основах.

1 — MgF_2 ; 2 — SiO_2 ; 3 — ZnS . Минимальное значение $\operatorname{tg} \delta$. 1 — 0,25%; 2 — 2,2%; 3 — 0,35%.

минимален; η — коэффициент, показывающий, во сколько раз мощность потерь в конденсаторе с критической схемой замещения превышает мощность потерь в конденсаторе с параллельной схемой замещения

У некоторых конденсаторов, например у электролитических бумажных и металлобумажных (рис. 3-21 и 3-22), частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ близка к критической, начиная с некоторой частоты $\omega_0 = k\Omega$, а до этой частоты $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора не меняется и равен $\operatorname{tg} \delta_0$. В этом случае, как показано в [Л. 170], поправочный коэффициент

вычисляется по следующей формуле, справедливой при больших $k = \omega_0/\Omega$:

$$\eta = \frac{1}{2U_{ис}^2} \sum_1^k \Delta_n^2 n + \left(\eta_{\max} - \sum_1^k \Delta_n^2 n^2 \right),$$

где $U_{ис}$ — действующее значение несинусоидальной пульсации; Δ_n — амплитуда n -й гармоники разложения пульсации в ряд Фурье; n — число членов разложения.

Использованная в этом выражении аппроксимация частотной зависимости тангенса угла потерь пригодна для конденсаторов с бумажным диэлектриком, если они подвержены воздействию несинусоидального напряжения частотой до 100 Гц. У таких конденсаторов угол потерь можно считать постоянным до 1000 Гц, причем слагаемых в суммах еще достаточно много, что обеспечивает высокую точность расчета η .

Однако уже при частотах несинусоидального напряжения 200, 400 Гц и выше более точной оказывается аппроксимация зависимостью, при которой тангенс угла потерь линейно возрастает с частотой от значения $\operatorname{tg} \delta_2$ при $\omega = \Omega$ до значения $\operatorname{tg} \delta_{\omega_0}$ при $\omega = \omega_0$:

$$\operatorname{tg} \delta_n = \operatorname{tg} \delta_2 \left[\frac{1 - g\Omega/\omega_0}{1 - \Omega/\omega_0} + \frac{(g-1)\Omega/\omega_0}{1 - \Omega/\omega_0} n \right],$$

где $g = \operatorname{tg} \delta_{\omega_0} / \operatorname{tg} \delta_2$, $n = \omega/\Omega$.

При частотах выше ω_0 значение $\operatorname{tg} \delta_n$ считается изменяющимся по закону правой части U-образной зависимости, соответствующей критической схеме замещения. При такой аппроксимации можно получить следующую формулу для расчета η :

$$\eta = \frac{1 - g\Omega/\omega_0}{1 - \Omega/\omega_0} \frac{1}{2U_{ис}^2} \sum_1^k \Delta_n^2 n + \frac{\Omega^2}{\omega_0^2} \eta_{\max} + \\ + \left[\frac{\Omega(g-1)/\omega_0}{1 - \Omega/\omega_0} - \frac{\Omega^2}{\omega_0^2} \right] \frac{1}{2U_{ис}^2} \sum_1^k \Delta_n^2 n^2.$$

Wilbur [Л. 172] предложил эквивалентную схему батареи электролитических конденсаторов, работающих в цепях, формирующих импульсы тока заданной длительности и высоты для возбуждения дугового разряда.

Эквивалентная схема представляет собой многозвенную LC -цепь, содержащую активные сопротивления, равные эквивалентным последовательным сопротивлениям электролитических конденсаторов. Полученная теоретическая форма кривой тока близка к экспериментально наблюдаемой. На основании эквивалентной схемы исследовалось влияние величины последовательного сопротивления электролитического конденсатора на эффективность передачи мощности от источника к нагрузке. Обнаружено, например, что при мощности магнитно-плазменно-динамических дуговых двигателей до 1 кВт использование электролитических конденсаторов позволяет снизить габариты источника, а при мощности порядка 10 кВт выгоднее применять конденсаторы других типов.

Для изучения поведения электролитических конденсаторов, используемых в качестве источников мощности для конденсаторной точечной сварки, Miyata и др. [Л. 221] применили трехэлементную эквивалентную схему типа I на рис. 3-29.

Анализируя эквивалентную схему алюминиевого электролитического конденсатора, Воопе и Bügel [Л. 211] обнаружили, что произведение полного сопротивления Z конденсатора, измеренного при разных температурах и частотах, на емкость C , измеренную при определенной температуре и частоте, будет одинаковым у электролитических конденсаторов с одним и тем же рабочим напряжением. Таким образом произведение CZ может служить вспомогательной характеристикой для оценки электролитических конденсаторов.

Аппроксимация частотных характеристик и синтез схемы замещения конденсатора необходимы не только при расчете потерь под действием несинусоидального напряжения. Эту задачу приходится решать и при нахождении емкости конденсатора или функциональной схемы при большом $\operatorname{tg} \delta$ (близком к единице или большем единицы).

Действительно, при воздействии на конденсатор синусоидального напряжения емкость вычисляется по реактивному сопротивлению или реактивной проводимости, величина которой помимо тока, напряжения и угла сдвига фаз определяется схемой замещения конденсатора. Емкость максимальна при последовательной схеме замещения (обозначается C_s) и минимальна при параллельной схеме замещения (обозначается C_p). Разница меж-

ду \hat{C}_p и \hat{C}_s определяется значением $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}.$$

Если $\operatorname{tg} \delta$ порядка 0,1 и ниже, величины C_s и C_p равны с точностью не менее одного процента. Но уже при $\operatorname{tg} \delta = 0,5$ разница в величинах этих емкостей становится равной 25%. Таким образом, при измерении емкости конденсатора с большим $\operatorname{tg} \delta$ необходимо помимо нахождения U , I и φ установить схему замещения конденсатора.

Для случая, когда схема замещения конденсатора неизвестна, Б. М. Тареев, М. М. Лернер и Т. И. Лернер [Л. 220] предложили емкость конденсатора вычислять как полусумму C_p и C_s . В этом случае диапазон возможной ошибки при вычислении емкости сокращается вдвое. Можно воспользоваться представлением о критической схеме замещения (см. рис. 3-22), которая делит все возможные безындукционные схемы замещения на два класса — один класс (I) схем ближе к последовательной, а второй (II) — к параллельной. Если установлено, к какому из этих двух классов относится схема замещения конденсатора, то его емкость можно вычислять более точно: как полусумму емкости C_p (или C_s) и емкости критической схемы замещения. Относительную ошибку γ при таком методе вычислений можно оценить из следующих неравенств:

для класса I

$$\frac{k_s - 1}{2} \leq \gamma \leq \frac{1 - k_s}{2k_s}$$

и для класса II

$$\frac{1 - k_p}{2k_p} \leq \gamma \leq \frac{k_p - 1}{2},$$

где

$$k_s = 0,5 \operatorname{tg}^2 \delta / (1 + \operatorname{tg}^2 \delta - \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}), \text{ а } k_p = k_s (1 + \operatorname{tg}^2 \delta).$$

В тех случаях, когда истинным значением емкости не интересуются, при измерениях указывают схему замещения, по которой производилось вычисление емкости.

3-12. НАДЕЖНОСТЬ КОНДЕНСАТОРОВ

По данным В. К. Дущенко [Л. 222], основными причинами отказов конденсаторов являются: пробой диэлектрика — 80%; недопустимое изменение емкости — 15%; недопустимое снижение сопротивления — 5%. Эти

Таблица 3-6

Процентное соотношение видов отказов некоторых типов конденсаторов

Вид отказа	Процент отказов для различных типов конденсаторов			
	КСО	СГМ	КБГ	КЭГ
Пробой	68,4	30,8	59,2	28,3
Изменение емкости	10,0	3,3	—	—
Уменьшение сопротивления изоляции (увеличение тока утечки)	8,3	3,8	—	26,7
Обрывы выводов	3,3	5,3	19,2	—
Короткие замыкания	—	—	—	45,0
Нарушение герметичности	—	52,5	21,6	—
Механические повреждения	10,0	4,3	—	—

значения для разных типов конденсаторов могут быть различными, что иллюстрируется табл. 3-6.

При расчетах следует пользоваться уравнением $\lambda = \lambda_0 a_1 a_2$, где a_1 определяет зависимость интенсивности отказов от коэффициента нагрузки, а коэффициент a_2 — от температуры. Значение λ_0 ориентировочно может быть взято из табл. 3-7 [Л. 222].

Интенсивность отказов конденсаторов увеличивается с ростом коэффициента нагрузки k_n . Эта зависимость обычно хорошо аппроксимируется степенной функцией.

Таблица 3-7

Интенсивность отказов конденсаторов при коэффициенте нагрузки $k_n=1$ и температуре окружающей среды 20 °С

Тип конденсатора	$\lambda_0, 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$	Тип конденсатора	$\lambda_0, 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$
КБГ-400В	0,2	КЭ	0,65
КБГ-600В	0,25	ЭГЦ	1,5
КБГ-1500В	0,5	ЭМ	0,6
КБГИ	0,12	КСО-1	0,2
КБГМ	0,26	КСО-2	0,2
КБГМ-И	0,24	КСО-5	0,35
КБИ	0,4	КСО-7	0,39
КБГО	0,2	КСО-8	0,6
МБГЧ	0,6	СГМ	0,2
МБГП-200В	0,2	КПК	0,2
МБГП-400В	0,2	КТК-1	0,2
МБГП-600В	0,2	КТК-2	0,2

Например, для керамических, бумажных и металлобумажных конденсаторов на участке нормальной работы справедливо соотношение

$$\lambda_2/\lambda_1 = (U_2/U_1)^m,$$

где λ_2 и λ_1 — интенсивности отказов при напряжениях U_2 и U_1 ; m — коэффициент, равный 3—5 для керамических, 4—6 для бумажных, 6—7 для металлобумажных конденсаторов.

Аналогичные соотношения могут быть установлены в отношении температурных воздействий. Известна обобщенная эмпирическая формула, позволяющая учесть оба эти фактора:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{U}{U_{\text{ном}}} \right)^\mu \exp [0,0693 (t^\circ - t_{\text{ном}}^\circ)],$$

где λ_0 — интенсивность отказов при $k_n = 1$ и температуре 20°C ; $t_{\text{ном}}^\circ$ — номинальная температура окружающей среды; t° — температура, при которой работает конденсатор; μ — коэффициент (для керамических конденсаторов $\mu = 2 \div 3$, для слюдяных $\mu = 3 \div 4$); U — рабочее напряжение; $U_{\text{ном}}$ — номинальное напряжение.

Для приближенной оценки можно считать, что при увеличении температуры на 10°C интенсивность отказов увеличивается вдвое.

По данным В. Т. Ренне [Л. 8], для сравнения сроков службы t_1 и t_2 при напряжениях U_1 и U_2 и температурах t_1° и t_2° можно пользоваться формулой

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{U_1}{U_2} \right)^n 2^{\frac{t_2^\circ - t_1^\circ}{\Delta t}}.$$

По этой формуле можно сравнить интенсивность отказов λ_1 и λ_2 , если учесть, что $t_1/t_2 \equiv \lambda_2/\lambda_1$. В приведенной формуле Δt обычно равно 10°C , а среднее значение n для разных конденсаторов изменяется от 3 до 20 (табл. 3-8).

Уровень надежности конденсаторов нормируется современными стандартами. Например, ГОСТ на конденсаторы К50-7 [Л. 180] оговаривает интенсивность отказов не более $45 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$ при доверительной вероятности

$p^*=0,9$ в течение 7000 ч работы. За отказ принимается пробой, уменьшение емкости более чем на 50%, увеличение значения тангенса угла потерь более чем на 300%, увеличение тока утечки, превышающее 10 мА.

Большинство стандартов оговаривает возможность работы конденсаторов при воздействии постоянного напряжения и синусоидальной переменной составляющей

Таблица 3-8

Значения коэффициентов, характеризующих процесс старения различных типов конденсаторов при постоянном напряжении

Тип конденсатора	n	Примечания
Бумажный	5	Среднее значение
То же	4—6	Обычный разброс
То же	3,7—20	Крайние пределы разброса
Пленочный (полиэтилентерефталатный)	4—6,5	100—200% U_n , 75 °C
Слюдяной	8	100—200% U_n , 125 °C
Стеклопленочный	5	100—400% U_n , 125 °C
Керамический низкочастотный	3	150% U_n , 150 °C
Керамический с барьерным слоем	2,3	100—500 % U_n , 70 °C
Электролитический танталовый фольговой	5	80—100 % U_n , 85 °C

(пульсации) напряжения. При прогнозировании надежности работы конденсатора при несинусоидальном воздействии следует исходить из защиты конденсатора от опасного перегрева и от опасного перенапряжения. Чтобы обеспечить равную надежность, нагрев при несинусоидальном напряжении не должен превышать нагрева при синусоидальном напряжении. Аналогичное требование необходимо выполнить по перенапряжению.

Расчет тепловыделения конденсатора при несинусоидальном воздействии рассматривался в § 3-10 и 3-11.

Что касается перенапряжения, то при синусоидальной пульсации сумма постоянной составляющей U_0 напряжения и амплитуды пульсации не должна превышать номинального напряжения U_n конденсатора.

Последнее требование оговаривается рядом стандартов.

В работах М. М. Лернера было показано, как обобщить это условие на случай несинусоидальной пульсации любой формы. В общем случае сумма U_0 и положительного пика Δ^+ пульсации напряжения не должна превышать номинального напряжения конденсатора; кроме того, абсолютная величина суммы U_0 и отрицательного пика Δ^- пульсации не должна превышать номинального напряжения конденсатора.

Если вместо этих условий воспользоваться для несинусоидальной пульсации условием ограничения максимального напряжения при синусоидальной пульсации ($U_0 + \Delta \leq U_s$), подставляя вместо амплитуды Δ полуразмах Δ' пульсации, то для одних форм несинусоидальной пульсации конденсатор будет недогружен, а для других — перегружен.

Пример. Пусть на конденсаторе действует постоянное напряжение $U_0 = 50$ В.

Если пульсация синусоидальная, то максимальное рабочее напряжение равно $U_0 + \Delta = 100$ В.

В случае, когда пульсация представляет собой последовательность примыкающих друг к другу половин синусоиды (рис. 3-33, б),

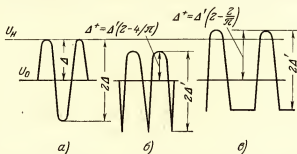


Рис. 3-33. К защите конденсатора от опасного перенапряжения при разных формах пульсации напряжения с одинаковым размахом $2\Delta'$.

а — пульсация синусоидальная, безопасный случай; б — несинусоидальная — последовательность половин синусоиды со скважностью, равной 1, безопасный случай; в — несинусоидальная — последовательность половин синусоиды со скважностью, равной 2, опасный случай.

максимальное напряжение (см. рис. 3-17 и табл. 3-3) равно:

$$U_0 + \Delta^+ = 50 + (2 - 2/\pi) 50 = 86,4 \text{ В.}$$

Для пульсации, представляющей собой последовательность отстоящих друг от друга на полпериода половин синусоиды (рис. 3-33, в), максимальное рабочее напряжение

$$U_0 + \Delta^+ = 50 + (2 - 4/\pi) 50 = 118,2 \text{ В.}$$

Если воспользоваться условием защиты конденсатора при синусоидальной пульсации ($U_0 + \Delta' \leq U_s$), то в случае, изображенном на рис. 3-33,б, конденсатор будет недогружен, а в случае рис. 3-33,а перегружен по сравнению с синусоидальным воздействием.

Предложенная методика была частично использована в рекомендациях МЭК [Л. 165] на электролитические конденсаторы. Согласно рекомендациям сумма U_0 и пика пульсации не должна превышать номинального напряжения. Это требование справедливо только для таких пульсаций, у которых положительный и отрицательный пики равны друг другу и равны полуразмаху Δ' несинусоидального напряжения. Однако в случае рис. 3-33,б

$$\Delta^+ = 36,4 \text{ В}; \Delta^- = 36,4 - 100 = -63,6 \text{ В};$$

в случае рис. 3-33,а $\Delta^+ = 68,2 \text{ В}; \Delta^- = 68,2 - 100 = -32,8 \text{ В}.$

Отсюда видно, что использование рекомендаций МЭК в некоторых случаях может привести к ошибкам, так как неизвестно, какой из пиков пульсации учитывать, чтобы защитить конденсатор от перенапряжения. Более полно методика, предложенная М. М. Лернером, была использована в одном из последних стандартов ФРГ [Л. 223].

В отечественных стандартах на конденсаторы этот общий метод защиты от перенапряжений при несинусоидальной пульсации пока не учтен.

Telles [Л. 224] рассматривает старение диэлектрика, как результат химических реакций, протекающих в материале, причем, как это было еще предложено Аррениусом, распределение скоростей реакций подчиняется статистике Больцмана, на основании которой можно получить уравнение $\ln t - b/T = \text{const}$, где t — время старения, T — абсолютная температура, b — постоянная, равная W/k (W — энергия активации, k — постоянная Больцмана). Было показано, что приведенные в литературе данные о старении изоляции конденсаторов, силовых трансформаторов, различных электроизоляционных жидкостей, хорошо подчиняются этой зависимости.

Szczepanski [Л. 225] предлагает гипотезу старения импульсных конденсаторов, в которой основная роль в повреждении диэлектрика отводится действию самостоятельного разряда. Выдвинута также гипотеза влияния пространственного заряда на замедление развития разрядов, образующих канал пробоя от одного электрода к другому. Автор обнаружил, что кривая $E = f(n)$ (E — электрическая прочность, n — число импульсов) имеет перегиб в точке $E = E_k$, где E_k — критическая напряженность поля. При напряженностях $E > E_k$ доминирующим является электрохимическое старение, при $E < E_k$ — ионизационное. При $E = E_r$ (E_r — граничная напряженность поля) происходит резкое уменьшение величины

потенциала ионизации. При $E > E_r$ наступает самостоятельный разряд. Наивысшая допустимая напряженность поля не должна превышать величину E_r .

Этот же автор в другой работе [Л. 226] изучал влияние декремента затухания напряжения на время жизни конденсатора, который разряжается в цепи RLC . При изменении декремента затухания от $3,5^2$ до 2^2 время жизни конденсаторов уменьшалось на 40%. Анализ мест пробоя секций бумажных конденсаторов приводит к выводу, что доминирующую роль в старении изоляции импульсных конденсаторов играют краевые разряды.

Karvinen [Л. 227] сообщает о практически неограниченном времени жизни и сроке хранения электролитических конденсаторов при правильном их применении в электронных цепях. Интенсивность отказов таких конденсаторов составляет около $2 \cdot 10^{-9}$ ч⁻¹. Girling и Evans [Л. 228] описывают следующие мероприятия, благодаря которым удалось изготовить фольговые танталовые конденсаторы особо высокого качества: организация производства в специальном помещении, где поддерживается высокий уровень чистоты, организация системы контроля исходных материалов и образцов в процессе изготовления конденсаторов, организация приемо-сдаточных и типовых испытаний.

Pitt [Л. 229] отмечает, что алюминиевые электролитические конденсаторы больших габаритов более надежны, чем малогабаритные, так как вследствие более плотной намотки секций в первом случае утечка электролита в процессе работы снижается. Завальцовка корпусов с крышками большого диаметра из обрешиненного гетинакса обеспечивает более высокую герметизацию, чем у малогабаритных конденсаторов.

По данным Bubriski [Л. 230], облучение танталовых и алюминиевых электролитических конденсаторов гамма-лучами в больших дозах не вызывает существенного изменения их параметров, которые сохраняются в процессе дальнейшей работы. В условиях глубокого вакуума конденсаторы способны работать длительное время. Аналогичные данные приводит Doshay [Л. 231] для оксидно-полупроводниковых конденсаторов. При экспозиционной дозе излучения около 10^5 Р на уровне мощности $4,5 \cdot 10^5$ Р/ч изменение емкости и $\text{tg } \delta$ составило всего 1%, а ток утечки увеличивался в 6,7 раза уже примерно при 10^4 Р. Радиационная стойкость параметров

конденсаторов снижается при уменьшении рабочего напряжения по сравнению с номинальным. После облучения ток утечки значительно снижается.

А. Л. Вахрамеев [Л. 232] исследовал зависимость основных характеристик алюминиевых электролитических конденсаторов от времени эксплуатации при полной нагрузке рабочим напряжением постоянного и переменного тока.

Воопе и Bügel [Л. 211] указывают на возможность использования произведения емкости C на полное сопротивление z при разных частотах и температурах для прогнозирования надежности алюминиевых электролитических конденсаторов.

Bruhn [Л. 233] исследовал зависимость изменения емкости алюминиевых электролитических конденсаторов от разности формовочного и номинального напряжений конденсаторов, подвергнутых испытанию на срок службы в течение 1000 ч при 85 °C.

Как отмечает Graff [Л. 179], у современных алюминиевых электролитических конденсаторов оксидная пленка не претерпевает никаких изменений при снижении рабочего напряжения конденсатора по сравнению с номинальным. При желании конденсатор вновь можно использовать при номинальном напряжении. На это же обстоятельство указывает и Marsh [Л. 234]: конденсатор с номинальным напряжением 300 В может работать год при 10 В, а потом его снова можно использовать при 300 В.

Вагна и др. [Л. 235, 236] предложили метод оценки ожидаемого срока службы электролитических конденсаторов при различных нагрузках путем измерения его тока утечки при разных напряжениях и после разной продолжительности импульса напряжения. Например, если I_n и I_{cs} — токи утечки при номинальном и пиковом напряжениях соответственно, то у конденсаторов хорошего качества

$$I_{cs20}/I_{n20} \leq 3; I_{n20}/I_{n60} \leq 1,5,$$

где индексы 20 и 60 обозначают время (в секундах) выдержки конденсатора под напряжением.

Kahn [Л. 237] предлагает следующую зависимость для определения времени жизни t электролитического конденсатора

$$t \approx (k_1 U^a) k_2 \exp [-D(T-25)],$$

где U — рабочее напряжение постоянного тока; a — постоянная, которая определяется отношением рабочего напряжения к формовочному; k_1 и k_2 — постоянные, которые зависят от конструкции конденсатора, применяемых материалов и толщины оксида; D — постоянная, зависящая от конструкции конденсатора; T — рабочая температура, °C.

Вследствие особенности экспоненциальной зависимости любое ускоренное испытание на время жизни затруднительно из-за необходимости точного регулирования температуры (в пределах 0,1 °C) и напряжения (в пределах 0,25%) для получения надежных результатов.

Campbell [Л. 17] отмечает, что перегрев алюминиевого электролитического конденсатора считается безопасным, если перепад температур между наружной поверхностью конденсатора и его центральной частью не превышает 10 °C.

Graff [Л. 179] указывает, что рабочий режим конденсатора может считаться удовлетворительным, если температура корпуса конденсатора превосходит окружающую температуру 40 °C и 65 °C не более чем на 12 °C и 8 °C соответственно.

Burnham [Л. 238] предложил оценивать надежность уплотнения жидкостных танталовых конденсаторов с помощью температурных испытаний в течение нескольких часов. Для каждого конденсатора определяется скорость потери в массе электролита. По данным Rowe и Eisenberg [Л. 239], потеря электролита для исследованных ими конденсаторов порядка 4 мг является опасной.

Bailey [Л. 240] исследовал действие импульсов перенапряжения на танталовые оксидно-полупроводниковые конденсаторы. Эти конденсаторы обладают ограниченной способностью выдерживать импульсы перенапряжения с высотой, превышающей номинальное рабочее напряжение. Если длительность импульсов менее 10 мкс, а частота не более нескольких импульсов в секунду, перегрева конденсатора не будет.

Didinger [Л. 241] разработал ускоренный способ определения срока службы танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов путем повышения испытательного напряжения U_n по отношению к номинальному U_n (табл. 3-9). Он показал, что распределение времени жизни следует закону Вейбулла и зависимость числа

отказов от времени в вейбулловских координатах является линейной, что интенсивность отказов с течением времени испытания непрерывно снижается, т. е. надежность конденсаторов со временем повышается. Отказ оксидно-полупроводникового конденсатора характеризуется резким возрастанием тока утечки за несколько мил-

Таблица 3-9

Значения коэффициентов ускорения процесса старения танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов

Коэффициент ускорения	U_H/U_H при	
	85 °C	125 °C
1	1	0,67
10	1,16	0,81
100	1,32	0,96
1 000	1,47	1,12
10 000	1,63	1,28
100 000	1,79	1,44
1 000 000	1,94	1,60

лисекунд, причем без какого-либо изменения других параметров конденсатора. Это явление возникает реже, если конденсатор защищен последовательным сопротивлением (несколько десятых ом на 1 В).

По данным Severino [Л. 242] последовательно с оксидно-полупроводниковым конденсатором нужно включать сопротивление не менее 3 Ом на 1 В приложенного напряжения. Зависимость включаемого сопротивления в расчете на 1 В номинального напряжения конденсатора от коэффициента снижения интенсивности отказов приведена на рис. 3-34. Связь интенсивности отказов этих конденсаторов с температурой и степенью снижения рабочего напряжения U_p относительно номинального напряжения U_H приведена на рис. 3-35. По данным Graff [Л. 179], при уменьшении внутреннего сопротивления цепи с 3 Ом/В до 0,1 Ом/В интенсивность отказов возрастает в 7 раз при 85 °C и в 55 раз при 125 °C.

Holland [Л. 243], как и Didingen [Л. 241], отмечает, что основная причина отказов, которую надо учитывать при оценке надежности оксидно-полупроводникового конденсатора — короткое замыкание: когда ток утечки за

несколько микросекунд возрастает от 10^{-9} — 10^{-6} А до нескольких ампер. Ток утечки определяется утечкой через дефекты оксидного слоя, связанные с наличием остаточных примесей. В этих местах в оксиде имеются сквозные отверстия, заполненные MnO_2 , малого сечения (порядка

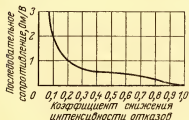


Рис. 3-34. Зависимость последовательно включаемого сопротивления (в расчете на 1 В номинального напряжения конденсатора) от коэффициента снижения интенсивности отказов.

нескольких нанометров). При подаче напряжения на конденсатор ток утечки через это малое отверстие создает большую плотность тока, нагревает область, заполненную оксидом MnO_2 ($\rho = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и переводит последний в нижший оксид, например Mn_2O_3 ($\rho = 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Ток утечки при этом снижается, т. е. происходит «самозалечивание».

Согласно [Л. 244] при замене MnO_2 на оксид свинца самовосстановления не происходит, так как продуктом разложения является металлический свинец. Если размер дефекта относительно велик, то разогрев оксида около дефекта приводит к локальной кристаллизации

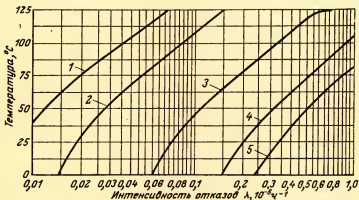


Рис. 3-35. Влияние рабочей температуры и степени снижения рабочего напряжения U_p относительно номинального U_n на интенсивность отказов оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

1 — $U_p/U_n = 0,2$; 2 — устройство 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8; 5 — 1.

аморфного Ta_2O_5 , что дает лавинное нарастание тока через дефект и короткое замыкание. В промежуточном случае возможно неустойчивое явление самозалечивания, которое может быть нарушено в процессе эксплуатации конденсатора; это в свою очередь ведет к отказу, особенно при работе в цепи с малым внутренним сопротивлением. Поэтому для лучшего выявления дефекта при проверке надежности конденсаторов внутреннее сопротивление цепи следует уменьшать.

Taborg [Л. 245] указывает на то, что большинство отказов оксидно-полупроводникового конденсатора связано с дефектами вне диэлектрика, в частности с потерей контакта. Потеря контакта возникает из-за плохой пайки анодного вывода конденсатора, а также из-за плохого закрепления конденсатора внутри корпуса. Конденсаторы с хрупким слоем MnO_2 имеют повышенный $tg \delta$ на частоте 1 кГц.

Wignham [Л. 246] обнаружил увеличение емкости объемно-пористых танталовых анодов, пропитанных MnO_2 , при воздействии паров воды и других полярных жидкостей. Емкость возрастает монотонно, приближаясь асимптотически к значению, которое определяется диэлектрической проницаемостью жидкости.

В другой работе [Л. 247] этот же автор подробно изучал явление «самовосстановления» оксидно-полупроводникового конденсатора. Он отмечает, что ток утечки восстановленного конденсатора после пробоя больше, чем до пробоя, что, в частности, объясняется значительно меньшим удельным сопротивлением MnO по сравнению с Ta_2O_5 . С помощью электронной микроскопии удалось обнаружить, что в результате пробоя в пленке Ta_2O_5 образуется кратер диаметром около 8 мкм с характерными разломами в пленке, которые расходятся по радиусам от центра на расстояние до 25 мкм. Эти разломы представляют собой ослабленные участки пленки, по которым происходят новые пробои. Восстановление конденсатора после пробоя оказывается неполным. После трех пробоев ток утечки увеличивается в 300 раз. Исследование показало, что самовосстановление оксидно-полупроводникового конденсатора ненадежно и принимать его в расчет при проектировании электронной аппаратуры нельзя.

Но [Л. 248] обнаружил, что измерение активного, реактивного и полного сопротивлений оксидно-полупровод-

Никкового конденсатора в сочетании с микроскопическими исследованиями позволяет предугадать необходимость испытаний на срок службы, что весьма важно в тех случаях, когда отсрочка оценки качества конденсаторов на время длительности типовых испытаний недопустима.

Готовые конденсаторы подвергаются тренировке в течение 150 ч при предельных условиях эксплуатации (120% номинального напряжения при максимальной температуре), а затем производится измерение емкости и $\operatorname{tg} \delta$ на частотах 0,06; 0,12; 1; 3 и 10 кГц; эти измерения позволяют судить о свойствах границы раздела поверхности оксидной пленки Ta_2O_5 и полупроводника MnO_2 . Затем измеряется зависимость тока утечки от приложенного напряжения. Постоянное напряжение увеличивают ступенями через 5 В до максимального рабочего, причем на каждой ступени напряжение выдерживается в течение 10 с (эти измерения позволяют оценить целостность оксидной пленки).

В дополнение к электрическим испытаниям отдельные образцы вскрываются и под микроскопом исследуются заполнение пор полупроводником и состояние поверхности оксидной пленки (отсутствие трещин, следов искрения и кристаллизации).

Изучение поведения конденсаторов при низких температурах вплоть до температур, близких к абсолютно нулю, показало, что у танталовых конденсаторов емкость уменьшалась сильнее, чем ожидалось, а $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастал при низких температурах.

3-13. ВЫБОР КОНДЕНСАТОРОВ

По своему характеру выбор и применение конденсатора являются противоположными задачами.

Задача применения конденсатора относится к прямым задачам теории цепей и сводится к расчету допустимого рабочего напряжения по заданным стандартным параметрам конденсатора и заданному уровню надежности. Эта задача всегда имеет одно решение. Она решается с помощью приведенных в стандартах норм, позволяющих рассчитывать максимальное рабочее напряжение так, чтобы конденсатор был защищен от опасного нагрева и перенапряжения (см. § 3-9—3-12). Если пульсация напряжения несинусоидальна, пересчет ее к экви-

валентной синусоидальной пульсации производится по методике, приведенной в § 3-10 и 3-11.

В отличие от задачи применения задача выбора конденсатора является обратной и сводится к нахождению типа конденсатора и его стандартных параметров по заданному рабочему напряжению и заданному уровню надежности. Она имеет множество решений, если решение задачи вообще существует. Поэтому из множества возможных решений нужно выбрать оптимальный вариант, исходя из какого-либо критерия полезности (например минимума габаритов, стоимости или массы). Таким образом, задача выбора конденсатора, вообще говоря, является оптимальной.

Оптимальный выбор конденсатора в случае, когда его режим работы задан, схематично представлен на рис. 3-36. Режим работы (емкость, рабочее напряжение, рабочая температура) определяется расчетом или измерением в схеме электронного устройства с определяющими параметрами A_i , которые образуют n -мерный вектор A . Выбор типа конденсатора с параметрами B (номинальная емкость, номинальное напряжение и т. д.) по заданному режиму работы осуществляется сравнением множества имеющихся в распоряжении конструктора видов конденсаторов. Этот выбор производят методом «проб и ошибок» путем сужения возможностей выбора, последовательно применяя различные критерии ζ .

Таковыми критериями являются: возможность работы в заданном диапазоне температур; возможность работы в заданном диапазоне частот; возможность использования одного конденсатора для обеспечения заданной емкости; минимум габаритов, массы или стоимости конденсатора; возможность использования полярных оксидных конденсаторов как самых малогабаритных и дешевых. В пределах каждого из типов (групп) конденсаторов, удовлетворяющих этим критериям, выбираются типонималы. Для этого необходимо установить номинальное напряжение конденсатора, которое выбирается по параметрам рабочего напряжения так, чтобы конденсатор был защищен от опасного перенапряжения и нагрева. Окончательный выбор типонимала производится путем сравнения возможных вариантов по стоимости, габаритам или массе.

Выбор конденсатора по заданному режиму работы можно рассматривать как оптимальный выбор в узком

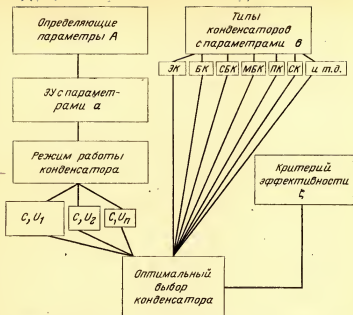


Рис. 3-36. Оптимальный выбор конденсатора по заданному режиму его работы.

ЭУ — электронное устройство; ЭК — электролитические; ПК — пленочные; БК — бумажные; СБК — силовые бумажные; МБК — металлобумажные; СК — слюдяные конденсаторы.

смысле этого слова. Оптимальный выбор в широком смысле слова подразумевает выбор не только конденсатора, но и его режима работы (рис. 3-37). Такой выбор основан на том, что одни и те же определяющие характеристики A электронного устройства могут быть обеспечены множеством различных схем и режимов их работы.

Для решения задачи оптимального выбора конденсатора необходимо найти связь критерия эффективности с параметрами конденсаторов b , их режима работы a и определяющими параметрами электронного устройства. Эта связь, называемая функцией полезности (качества, цели), затем исследуется на экстремум. Параметры, при которых габариты, масса и стоимость конденсаторов минимальны, определяют оптимальный выбор конденсаторов и оптимальный режим их работы. Задача оптимального выбора конденсаторов была впервые поставлена и

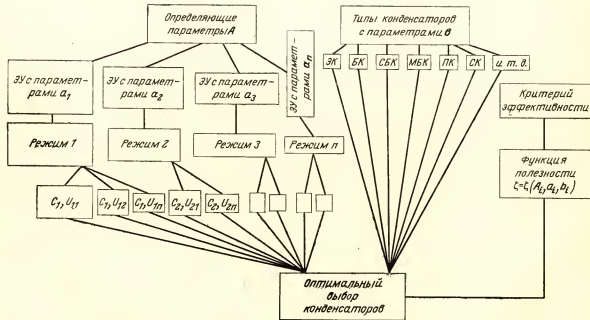


Рис. 3-37. Оптимальный выбор конденсаторов по множеству его работы.

аналитически решена для целого ряда схем М. М. Лернером, Т. И. Лернер и Б. М. Тареевым.

Основной трудностью, связанной с нахождением функции полезности, является переход от критерия эффективности, выраженного через конструкторско-экономические категории (габариты, массу, стоимость), к некоторым обобщенным электротехническим параметрам конденсаторов, которые однозначно связаны с этими категориями. В работах М. М. Лернера и Т. И. Лернер [Л. 175, 176] было показано, что габариты, масса и стоимость электролитических, металлобумажных и фторопластовых конденсаторов достаточно однозначно определяется их стандартным зарядом Q , а бумажных и слюдяных — стандартной энергией W .

Второй трудностью, связанной с поиском функции полезности, является установление связи найденных обобщенных параметров Q и W с другими параметрами конденсаторов. Эти связи нужны для формулировки программы поиска зависимостей, необходимых и достаточных для построения функции полезности. Эта задача была решена М. М. Лернером [Л. 249]; им показано, как находить минимальное напряжение $U_{\text{н.мин}}$ конденсатора, которое вместе с емкостью конденсатора определяет его заряд и энергию.

Для нахождения $U_{\text{н.мин}}$ необходимо знать величину положительного Δ^+ и отрицательного Δ^- пиков пульсации напряжения на конденсаторе, среднее значение U_0 напряжения и амплитуду гармонического напряжения, эквивалентного по выделяемой активной мощности несинусоидальному напряжению на конденсаторе.

Если найдены зависимости емкости и напряжения на конденсаторе от параметров схемы, нетрудно найти зависимость от этих параметров номинальных заряда Q и энергии W конденсатора. Значения параметров схемы, при которых Q и (или) W являются наименьшими, определяют режим, который назван **г р а н и ч н ы м**.

Граничный режим в общем случае еще не является оптимальным, так как $U_{\text{н.мин}}$ в граничном режиме может быть значительно меньше ближайшего к нему сверху стандартного номинального напряжения U_* ; при этом конденсатор будет недогруженным, что приведет к увеличению его габаритов, массы и стоимости. Оптимальный режим находится вблизи граничного и отличается тем, что разность $U_* - U_{\text{н.мин}}$ является наименьшей.

Таким образом, общая методика оптимального выбора конденсаторов для электронного устройства сводится к следующему:

1) Устанавливают зависимости емкости C и параметров напряжения на конденсаторе Δ^+ , Δ^- , Δ' , U_0 от параметров электронного устройства.

2) По найденным функциям строят зависимости номинальных заряда Q и энергии W конденсатора от параметров электронного устройства.

3) Находят значения параметров, при которых Q и W являются наименьшими. Эти значения параметров определяют граничный режим.

4) По граничному режиму отыскивают оптимальный режим, в котором стандартные заряд и энергия нахо-

Таблица 3-10

Связь минимального номинального напряжения конденсаторов C и C_R с параметрами [напряжения на входе и выходе схемы

Схема	Формулы расчета минимального номинального напряжения, получаемые из условия защиты конденсатора	
	от опасного перегрева (U_{C1} и U_{CR1})	от опасного перенапряжения (U_{C2} и U_{CR2})
ССУ, НСУ при $C_R > 0$	$U_{C1} = \frac{U_0}{2\chi} \left(\frac{2}{m} - 1 \right)$	$U_{C2} = \chi U_{C1} + \frac{U_0}{2} = A$
НСУ при $C_R^* = 0$	$U_{C1} = \frac{U_0}{\chi} \left(\frac{1}{m} - 1 \right)$	$U_{C2} = \chi U_{C1} + U_0 = A$
МС	$U_{C1} = \frac{U_0}{\chi} \left\{ \left[\frac{1}{m^2} - (1 + k)^2 (1 - d)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - (1 + k) d \right\}$ $d = 1 - \frac{k}{0,57}$	$U_{C2} = \chi U_{C1}$
ССУ, НСУ, МС, ССТ, ОС	$U_{CR1} = \frac{kU_0}{\chi}$	$U_{CR2} = U_0 (1 + k)$

дятся возможно ближе к минимальным номинальным значениям.

С точки зрения затрат на проектирование всегда предпочтительно получить аналитическое решение задачи оптимального выбора конденсатора для электронных устройств. Для этого зависимости, связывающие емкость и параметры напряжения Δ^+ , Δ^- , Δ' , U_0 с параметрами схемы, должны быть явными и хорошо согласующимися с опытом во всем диапазоне возможных режимов работы схемы.

В [Л. 249—251] была применена методика оптимального выбора конденсаторов для однофазных выпрямителей с емкостной реакцией нагрузки, которые питаются

Таблица 3-11

Связь емкости C регулирующего конденсатора с параметрами схемы и параметрами напряжения на входе и выходе схемы

Схема	Формулы для расчета емкости C
ССУ	$C = \frac{2 \sqrt{2 + k^2 + \frac{0,419k^2}{\operatorname{arth}^2 k}}}{\omega R \left(\frac{2}{m} - k - 1 \right)}$
НСУ	$C = \frac{2 \sqrt{2 + k^2 + \frac{8k^2}{\operatorname{arth}^2 k}}}{\omega R \left(\frac{2}{m} - k - 1 \right)}$
НСУ при $C_R = 0$	$C = \frac{1}{\omega R} \sqrt{\frac{1,68}{\ln^2 \frac{1+k}{3-k}}} - 1$
МС	$C = \frac{(0,455k + 1,15) \sqrt{1 + \frac{k^2}{2} + \frac{0,838k^2}{\operatorname{arth}^2 k}}}{\omega R \left[\sqrt{\frac{1}{m^2} - \frac{k}{0,57}} (1+k)^2 \left(2 - \frac{k}{0,57} \right) - (1+k) \left(1 - \frac{k}{0,57} \right) \right]}$

от источника с э. д. с., меняющейся по гармоническому закону. Проанализированы симметричная (ССУ) и несимметричная (НСУ) схемы удвоения напряжения, мостовая схема (МС) с регулирующим конденсатором C и без него, схема со средней точкой (ССТ), однополупериодная схема (ОС) (рис. 3-38).

Для упомянутых схем найдены явные зависимости, связывающие емкость и напряжение конденсаторов с параметрами схемы (см., например табл. 3-10—3-12 для случая, когда внутреннее сопротивление схемы равно нулю). При нахождении этих зависимостей авторы пользовались специальным определением коэффициента пульсации, рядом теорем, позволяющих найти напряжения на элементах схемы с вентилями, и законом сохранения энергии, выраженным с помощью эквивалентных синусоидальных токов. Полученные зависимости хорошо согласуются с опытом во всем диапазоне возможных режимов работы схем [Л. 252—255]. Найденные связи по-

Таблица 3-12

Связь емкости C_R конденсатора, шунтирующего нагрузку, с параметрами схемы и параметрами напряжения на входе и выходе схемы

Схема	Формулы для расчета емкости C_R	Диапазон применимости
ОС	$C_R = \frac{1}{\omega R} \sqrt{\frac{8}{\operatorname{arth}^2 k} - 1}$ $C_R = \frac{2,1}{\omega R} (2,14 - k)$	$0 \leq k \leq 0,713$ $0,713 \leq k \leq 2,14$
ССУ	$C_R = \frac{1}{\omega R} \sqrt{\frac{0,419}{\operatorname{arth}^2 k} - 1} - 0,5C$	$0 \leq k \leq 0,57$
НСУ	$C_R = \frac{1}{\omega R} \sqrt{\frac{8}{\operatorname{arth}^2 k} - 1}$ $C_R = \frac{3}{\omega R} \frac{k_{\max} - k}{k_{\max} - 0,713}$	$0 \leq k \leq 0,713$ $0,713 \leq k \leq 2,14$
ССТ, МС	$C_R = \frac{1}{\omega R} \sqrt{\frac{1,68}{\operatorname{arth}^2 k} - 4}$	$0 \leq k \leq 0,57$

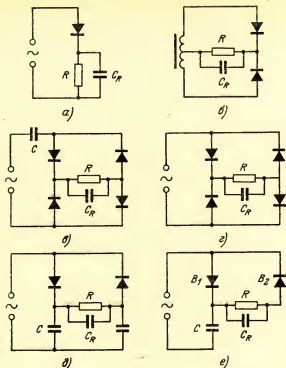


Рис. 3-38. Однофазные выпрямительные схемы с емкостной реакцией нагрузки.

a — однополупериодная; *б* — схема со средней точкой; мостовые стемы: *а* — с регулирующим конденсатором; *г* — без него; *д* — симметричная и *е* — несимметричная схемы удвоения напряжения.

звolyют по заданному выпрямленному напряжению U_0 , коэффициенту пульсации k , схеме выпрямителя и типу используемого конденсатора выбрать амплитуду A э. д. с. источника питания, при которой стоимость, габариты и масса используемых конденсаторов минимальны.

Рассмотрим в качестве примера симметричную схему удвоения напряжения, имеющую следующие определяющие параметры: выпрямленное напряжение на выходе $U_0 = 100$ В, нагрузочное сопротивление $R = 10$ кОм, коэффициент пульсации $k = 0$; переменное напряжение на входе меняется по гармоническому закону с круговой частотой $\omega = 314$ рад/с. Внутреннее сопротивление схе-

ны, учитывающее активное сопротивление источника и сопротивление вентиля в проводящем направлении, для простоты принимается равным нулю. Указанные определяющие параметры могут быть реализованы множеством режимов работы схемы, отличающихся величиной амплитуды э. д. с. на входе схемы (от ∞ до 50 В) и параметрами конденсаторов, используемых в схеме (емкость C от 0 до ∞ и номинальное напряжение от ∞ до 50 В).

Таблица 3-13

Параметры конденсатора C и режима работы ССУ при $U_0=100$ В, $R=10$ кОм, $k=0$

$A, В$	$m=U_0/A$	$C, \text{ мкф}$	$U_C \text{ мин, В}$	$Q_{\text{ккЛ}}$	$W, \text{ мДж}$	Примечание
∞	0	0	∞	∞	∞	
250	0,4	0,248	1000	248	148	
125	0,8	0,6	375	248	46,5	
100	1	0,99	250	248	30,9	
82	1,22	1,55	160	248	19,8	Оптимальный режим
75,5	1,29	1,8	160	288	23	
62,5	1,6	3,96	62,5	248	7,7	Граничный режим
52,9	1,7	5,56	58,9	330	3,65	
50	2		50			

В табл. 3-13 приведены для иллюстрации некоторые режимы, параметры которых вычислены по формулам табл. 3-10 и 3-11 в предположении, что в качестве регулирующего конденсатора C используются бумажные или металлобумажные конденсаторы, у которых коэффициент нагрева $\chi=0,2$. Чтобы выбрать наилучший из возможных режимов, можно воспользоваться критерием минимума номинального заряда или энергии конденсатора; в этом случае стоимость, габариты и масса конденсаторов минимальны. В табл. 3-13 приведены вычисленные для каждого режима значения номинальной энергии и номинального заряда конденсаторов.

Как видно, при $m=U_0/A=1,6$ энергия используемых конденсаторов минимальна и номинальный заряд начинает увеличиваться при $m>1,6$. Этот режим, однако, не является оптимальным; номинальное напряжение конденсаторов, соответствующее этому режиму, равно 62,5 В, в то время как наименьшее стандартное напря-

жение U_s металобумажного конденсатора, например, типа МБГО, равно 160 В, т. е. стандартный заряд конденсатора в режиме $m=1,6$ в 2,5 раза выше минимального номинального. Поэтому режим $m=1,6$ в отличие от оптимального был назван граничным.

Для нахождения оптимального режима перейдем к режиму, при котором стандартное напряжение U_s равно минимальному номинальному. Из формул табл. 3-10 и 3-11 нетрудно получить, что $U_{н.мин}=160$ В при $m=1,22$, при этом емкость конденсатора C равна 1,55 мкФ и не совпадает со стандартной. Ближайшая сверху стандартная емкость равна 1,8 мкФ, для которой и вычисляется оптимальный режим. Параметры оптимального режима при использовании в ССУ металобумажных конденсаторов в качестве емкости C приведены в табл. 3-13.

В случае бестрансформаторного выпрямителя, когда величина $m=U_0/A$ (а, следовательно, и емкость C) задана, — оптимальный вариант выбирается из множества возможных выпрямительных схем и типов используемых конденсаторов так, чтобы стандартные заряд и энергия были возможно ближе к граничным значениям.

Для выбора типа, стандартного напряжения конденсатора и схемы бестрансформаторного выпрямителя удобно пользоваться диаграммами, построенными М. М. Лернером. Эти диаграммы приведены на рис. 3-39. Точками на диаграммах показаны граничные значения выпрямленных напряжений $U_{0,r}=m_r A$. Значение коэффициента χ указывает на тип используемого конденсатора: величины $\chi=0,06$ и $0,1$ относятся к электрическим конденсаторам (ЭК); $\chi=0,2$ — к бумажным конденсаторам (БК) и металобумажным конденсаторам (МБК); $\chi=1$ — к пленочным (ПК) и силовым бумажным конденсаторам (СБК). Пунктиром на диаграммах указан диапазон значений U_0 , при которых минимальное напряжение остается одинаковым (его значение указано на стрелках, указывающих границы диапазона); емкость конденсатора резко увеличивается, стремясь к бесконечности, при наивысшем значении выпрямленного напряжения.

Стрелки указывают на значение выпрямленного напряжения, при котором минимальное номинальное напряжение конденсатора C равно стандартному, записанному у стрелки. Конденсатор со стандартным напряжением, указанным у стрелок, может использоваться для

получения любого выпрямленного напряжения, но не ниже того, на которое указывает стрелка.

На диаграммах отмечена область значений выпрямленного напряжения, при которых в качестве емкости C можно использовать электролитические конденсаторы.

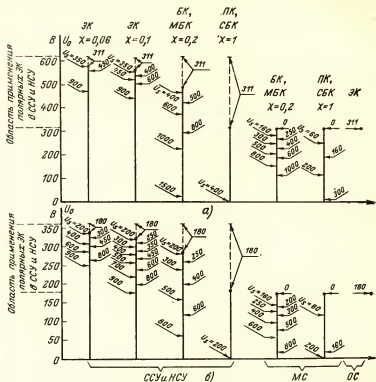


Рис. 3-39. Диаграммы оптимального выбора типа, номинального напряжения и схемы бестрансформаторного выпрямителя при коэффициенте пульсации k , равном нулю.

а — питание от 220 В; б — питание от 127 В.

При расчете емкости C_R , шунтирующей нагрузочное сопротивление R в однофазных выпрямительных схемах, может оказаться, что ее величина значительно превосходит емкость конденсаторов, оговоренных соответствующими стандартами. Если с точки зрения стоимости, габаритов и массы нецелесообразно применение батарей

конденсаторов, можно обеспечить заданный уровень пульсации, применив П-образный резисторно-емкостный или индуктивно-емкостный фильтр. В П-образном фильтре постоянное напряжение и пульсация перераспределяются так, что коэффициент пульсации на нагрузке снижается и емкость C_R , шунтирующая нагрузку, может быть уменьшена до значения C_{R1} . Для наиболее эффективного использования конденсаторов фильтра необходимо, чтобы рабочий режим конденсатора был возможно ближе к его номинальному режиму, оговоренному стандартом.

М. М. Лернер и О. М. Терно в [Л. 256] показали, как подобрать параметры резисторно-емкостного фильтра, чтобы полностью нагрузить конденсатор C'_R на входе фильтра, обеспечив заданное снижение емкости C_R на выходе фильтра в C_R/C_{R1} раз.

3-14. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

В современных интегральных схемах можно разместить 100 и более полупроводниковых приборов на одной кремниевой пластине размером не более спичечной головки. До сих пор, однако, не удавалось в такой схеме создавать постоянный конденсатор емкостью свыше 100 пФ. Конденсаторы большей емкости приходится припаивать к интегральной схеме, причем до последнего времени размеры таких конденсаторов значительно превышали размеры сотен транзисторов и резисторов, вместе взятых.

В настоящее время изготавливаются надежные конденсаторы, так называемые чип-конденсаторы, в диапазоне емкостей от 100 пФ до 1 мкФ, размеры которых очень малы [Л. 257]. Эти конденсаторы можно приваривать или припаивать к интегральной схеме. Кремневые чип-конденсаторы имеют наименьшую удельную емкость [Л. 258, 259]. Поскольку эти конденсаторы могут быть изготовлены непосредственно в схемах, на основе структур металл — оксид — полупроводник, их изготовление в автономном виде ограничено. Конденсаторы этого типа имеют большой допуск до емкости (от 100 до 200%), что ограничивает их использование.

Широкое применение получили керамические и танталовые чип-конденсаторы. В керамических конденсаторах используется керамика с диэлектрической проницаемостью ϵ от 1000 до 6000 и в некоторых случаях даже до 13 000. Технология изготовления танталовых конденсаторов значительно сложнее, чем керамических, но танталовые конденсаторы дешевле керамических в среднем в соотношении 75:100, поскольку в последних в качестве электродов приходится использовать благородные металлы (палладий, платину), которые не корродируют при высокотемпературном обжиге керамики. По различным данным, танталовые конденсаторы дешевле керамических при емкостях начиная с 0,05 мкФ и выше.

Сравнение наиболее существенных характеристик керамических и танталовых чип-конденсаторов проведено в табл. 3-14. Недостаток танталовых конденсаторов — их полярность. Хотя керамические конденсаторы неполярны, они могут поляризоваться, приобретая заряд при нагреве в процессе пайки. В этом случае емкость конденсатора зависит от поляризации. Титанат бария обладает пьезоэлектрическими свойствами и емкость конденсатора при механических деформациях меняется. Керамические конденсаторы могут быть полностью термокомпенсированными; в этом случае используется керамика с $\epsilon = 20$. Керамика удобна в цепях переменного напряжения, например в инверторах, а также в фильтрах цепей питания микромощных устройств, где большая утечка танталовых конденсаторов (1 мкА при 10 мкФ и 10 В) уже дает заметные потери мощности [Л. 258].

Таблица 3-14

Сравнение некоторых характеристик керамических и танталовых чип-конденсаторов

Характеристика	Вид чип-конденсатора	
	керамический	танталовый
Диапазон емкости, мкФ	$10 \cdot 10^{-6} - 0,5$	$100 \cdot 10^{-6} - 100$
Допуск по емкости, %	$\pm 1 - \pm 20$	$\pm 1 - \pm 20$
Номинальное напряжение, В	≤ 200	≤ 50
Температурное изменение емкости, %	± 12 в худшем случае	± 12 в худшем случае
Электрическая прочность, МВ/см	1200	26
Сопротивление изоляции, МОм	0,137	6,5
Толщина диэлектрика, мкм	1000	1500
	12,5	0,25

В пределах емкости от 1000 пФ до 1 мкФ с керамическими конденсаторами конкурируют также многослойные монолитные стеклянные конденсаторы с кристаллизованным диэлектриком типа ситалла, у которого ϵ достигает до 1500, а добротность и стабильность выше, чем у керамики со сверхвысокими значениями ϵ .

Танталовые чип-конденсаторы в обычном исполнении не выдерживают высоких температур, которым подвергаются гибридные схемы в процессе изготовления. Слабым местом у них является серебряная паста, покрывающая слой двуокиси марганца. Пайка при высокой температуре сопровождается быстрым растворением серебра в припой и выгоранием органической связи.

В последнее время предложен метод плазменного напыления слоя меди на поверхность полупроводника вместо серебра. Медь достаточно пластична, легко смачивается припоем и незначительно растворяется в оловосодержащих припоях. Для напыления меди используется струя плазмы инертного газа, нагретая до 16 000 °С. В струю вводится медный порошок, который расплавляется и попадает на танталовый чип-конденсатор. Расплавленные крупинки меди сплавляются на поверхности полупроводника и образуют слой меди

толщиной до 25 мкм. Надежность танталовых чип-конденсаторов не ухудшается при замене серебра на медь: интенсивность отказов равна 0,05% на 1000 ч с доверительной вероятностью 60%.

Танталовые чип-конденсаторы могут быть не только оксидно-полупроводниковыми, но и оксидно-металлическими. Технологию изготовления таких конденсаторов с консольно-выступающими выводами подробно описывали Weselowski и Tierman [Л. 158]. Они получали конденсаторы на основе тантала, формованного в электролите, с размерами $1,58 \times 1,6$ мм² и $0,71 \times 0,79$ мм². Второй обкладкой служил хром, поверх которого наносился слой золота. Конденсаторы обладали емкостью от 100 до 3000 пФ с допуском 5% на напряжение от 12 до 50 В при 85°C. Толщина конденсатора равнялась 50 мкм. Консольно-выступающие выводы имели длину 150 мкм, ширину 100 мкм и толщину 15 мкм. Расположение выводов выбиралось так, чтобы конденсаторы могли быть подсоединены к активным элементам в интегральных схемах.

Оксидно-металлические конденсаторы для микроэлектроники могут быть получены на основе алюминия, нанесенного вакуумным испарением на стеклянную подложку. После формовки в 2%-ном растворе винной кислоты на поверхность оксида напыляется вторая алюминиевая обкладка. Можно в качестве диэлектрика использовать двуокись гафния, нанесенную вакуумным испарением гафния в атмосфере кислорода. После нанесения HfO_2 заготовка подвергается электрохимическому оксидированию для «залечивания» слабых мест благодаря образованию оксидной пленки на алюминиевом электроде.

В аналогичном конденсаторе на основе TiO_2 в качестве электродов возможно использовать пленки платины, полученные вакуумным испарением. Конденсаторы на основе пленки TiO_2 толщиной 100 нм имеют удельный заряд 7 мкФ·В/см² по сравнению с 5,5 и 2 мкФ·В/см² для аналогичных конденсаторов на основе соответственно Ta_2O_5 и SiO_2 .

Использование чип-конденсаторов в микроэлектронике, в частности микроволнового диапазона, имеет следующие особенности. Обычные проходные конденсаторы в микроволновом диапазоне имеют большие потери. Электрический и тепловой контакт чип-конденсаторов с другими компонентами интегральной схемы малонадежен. В этой связи возникла необходимость создавать конденсаторы не автономно, а непосредственно в интегральной схеме. Однако конденсатор в интегральной схеме обычно занимает площадь $0,1 \times 0,1$ см². Даже если площадь в 10 раз больше, емкость конденсатора не превышает 0,04 мкФ для диэлектрика Ta_2O_5 и 0,004 мкФ для SiO_2 . Такая емкость недостаточна для проходных конденсаторов микроволновых интегральных схем. Транзисторы, используемые в микроволновых усилителях, имеют низкое входное сопротивление и требуют для подавления помех конденсаторы емкостью от 0,02 до 0,2 мкФ. Требование низких потерь в этом случае желательно, но не обязательно.

В последние годы было обнаружено [Л. 122], что высокая удельная емкость (около 1,5 мкФ/см² на 1 кГц) может быть достигнута в пленочных структурах, включающих окись никеля. С повышением частоты емкость никелевого конденсатора снижается до уровня, определяемого пленкой окиси никеля; при низких частотах емкость этой пленки шунтируется ее активной проводимостью и общая емкость конденсатора определяется относительно высокой емкостью

барьерного слоя Al_2O_3 , образованного на алюминиевой обкладке до или во время нанесения окиси никеля. Снижение емкости наблюдается на частотах от 200 кГц до 20 МГц в зависимости от сопротивления пленки.

Как отмечалось выше, оксиды редкоземельных металлов (лантана, неодима, иттрия, диспрозия, иттербия, галмия, европия, самария) имеют ϵ в пределах от 10 до 25, приемлемое значение $\tan \delta$ — от нескольких сотых до тысячных и достаточно высокую электрическую прочность, достигающую значений 1—2,5 МВ/см. Высокую удельную емкость можно получить путем применения оксидных пленок малой толщины. Уменьшение толщины пленки ниже 0,2 мкм приводит к резкому росту количества закороченных образцов, что связано с особенностями технологии нанесения пленок.

В настоящее время для получения тонкопленочных конденсаторов наиболее широко используется обычный метод испарения из резистивных испарителей или с помощью электронного луча. Н. В. Бородулин и А. М. Макаров [Л. 119] показали, что можно изготовить тонкопленочные конденсаторы с толщиной окисла менее 0,2 мкм методом взрывного испарения окиси лантана. Им удавалось получить конденсаторы с толщиной окисла 0,05 мкм с достаточно высоким процентом выхода.

В качестве надежного способа получения изоляционных пленок толщиной менее 10 нм отмечалось термическое оксидирование с последующей формовкой металла в электролите или в газовой плазме. Формовка, однако, трудно совместима с другими операциями при изготовлении микросхемы; термическое оксидирование удобно, но верхний предел температур ограничен нагревостойкостью других компонентов схемы.

Пленки толщиной менее 100 нм могут быть получены комбинацией пленки Al_2O_3 , выращенной термическим оксидированием при температурах до 300 °С, и пленки SiO_2 , осажденной в вакууме. Нанесение пленки Al_2O_3 толщиной 0,5 нм уменьшает необходимую толщину пленки SiO_2 с 40 до 10 нм, а нанесение пленки Al_2O_3 толщиной 3,0—3,5 нм снижает этот предел до 2,0 нм. С другой стороны, пленка SiO_2 толщиной всего в несколько нанометров позволяет существенно увеличить процент выхода конденсаторов на основе пленки Al_2O_3 толщиной 3,0—3,5 нм.

Высокая удельная емкость получается за счет применения в тонкопленочных конденсаторах диэлектриков с повышенным значением ϵ [Л. 106 и др.]. Диэлектрическую проницаемость выше 100 можно получить, используя сегнетокерамические материалы. Керамика из титаната бария имеет $\epsilon \approx 1200$ и $\tan \delta \approx 0,01$ на частотах до 10 МГц. В диапазоне от 1 до 10 ГГц $\tan \delta$ возрастает на 50%. Керамика из титаната стронция с $\epsilon \approx 300$ имеет $\tan \delta$, который уменьшается от 0,002 до 0,0002 в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц, остается постоянным и равным 0,0001 на частотах до 1000 МГц и возрастает до 0,003 при 10 ГГц.

Значительными потерями отличается керамика из титаната свинца. Для пленок из KNO_3 , $SbSi$ и $Pb_{0,92}Bi_{0,07}La_{0,01}Fe_{0,405}Nb_{0,325}Zr_{0,27}O_3$ были получены характеристики, сравнимые с характеристиками этих веществ в куске [Л. 122]. Пленка из последнего материала имеет $\epsilon = 1000$ и обладает характерной петлей гистерезиса.

Поликристаллический титанат висмута, полученный высокочастотным распылением, обладает большими преимуществами в качестве материала для пленочных конденсаторов твердых микроволновых

схем. Величина $\operatorname{tg} \delta$ этих конденсаторов порядка 0,003 в диапазоне от 5 до 500 кГц при сравнительно высокой удельной емкости (около 0,2 мкФ/см²). Такой уровень $\operatorname{tg} \delta$ ниже, чем у конденсаторов на основе окислов вентильных металлов. У титаната висмута $\epsilon \approx 160$ и не наблюдается сильной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры и частоты. Кроме того, технология получения этого диэлектрика совместима с современной технологией изготовления интегральных схем.

На основе полупроводниковой поликристаллической окиси цинка, модифицированной примесями путем температурной диффузии по границам кристаллов, получены диэлектрики с $\epsilon \approx 1700$ на высоких частотах и $\epsilon = 3000$ на низких частотах [Л. 127]. Конденсаторы на основе этих диэлектриков используются для ослабления высокочастотного сигнала, колебания которого затухают или находятся в критическом режиме.

Габариты тонкопленочных микросхем с резистивно-емкостными элементами в значительной степени определяются размерами конденсаторов, занимающих до 80% полезной площади. Предлагался способ изготовления интегральных RC- или RCL-схем, заключающийся в последовательном осаждении на подложке слоев Ta₂N, Ta₂O₅, Ta и Al или Au.

После осаждения производится селективное травление слоев для образования отдельных компонентов и температурная обработка микросхемы. Селективное химическое осаждение металлов и их сплавов позволяет образовывать покрытия, точно выдерживая размеры, см., например, [Л. 260]. Конденсаторы создаются путем оксидирования тантала на участках, не подвергавшихся травлению.

Описан способ последовательного нанесения на диэлектрическую подложку металлических и диэлектрических пленок, образующих с помощью масок резисторы, конденсаторы, контактные пленки. В качестве диэлектрика используются окислы кремния и титана, нанесенные реактивным распылением, а в качестве обкладок конденсаторов — алюминиевые и железо-никелевые пленки.

Конденсатор, нанесенный на подложку, может содержать не один, а несколько слоев. Например, при нанесении первой обкладки вакуумным осаждением металла с использованием маски часть обкладки можно изолировать, образуя контактный уголок. Затем на обкладку наносится диэлектрическая пленка. У очередной обкладки изолированный контактный уголок создается в противоположном (по диагонали) углу пленочного конденсатора. В таком порядке наносятся последующие слои диэлектрика и обкладок.

Возможен неполярный вариант тонкопленочного конденсатора на основе, например, пленки двуокиси титана, образованной путем формовки в щавелевой кислоте титановой пленки толщиной 0,5 мкм, осажденной на поверхности подложки из боросиликатного стекла [Л. 261]. На поверхность оксида наносятся две одинаковые палладиевые обкладки, создающие вместе с общей титановой обкладкой неполярный конденсатор.

Неполярный конденсатор аналогичной конструкции создается с применением гребенчатых обкладок, расположенных навстречу друг другу так, что каждый зубец одной гребенки располагается между двумя зубцами другой. Расстояние между зубцами противоположной полярности можно довести до 25 мкм, если использовать высокочастотную технологию травления электродов.

Пленочные конденсаторы для микроэлектронники, изготовленные путем электрохимического или плазменного оксидирования напыленного тантала с последующим напылением второго металлического электрода, обычно имеют ток утечки около 1 мкА при приложении напряжения порядка 40 В. Ток утечки можно уменьшить в 10—1000 раз и более путем температурной тренировки оксида при формовке. После того как формовка оксидной пленки в основном завершается (через 30—60 мин после начала формовки) анод извлекают из электролита и нагревают до 250—500 °С (предпочтительно при 350 °С) в атмосфере кислорода или воздуха в течение 10—15 мин. Быстро остывшие до комнатной температуры аноды подвергают второму этапу формовки в течение 2—3 ч.

Для повышения надежности и стабильности параметров тонкопленочных конденсаторов предложено высаживать двуокись марганца в местах пробоя оксидной пленки путем катодного включения оксидированного металла, погруженного в 0,1%-ный раствор нитрата марганца в этиловом спирте. Обработка осуществляется в течение 1—10 мин при напряжении, равном половине формовочного, затем производится повторная формовка.

Повышение качества тонкопленочных оксидно-металлических конденсаторов может быть достигнуто, если под слой тантала, наносимый на подложку, предварительно напылять пленку из алюминия или алюминиевого сплава. Это снижает сопротивление основного электрода конденсатора и улучшает частотную зависимость $\text{tg } \delta$. Кроме того, уменьшается ток утечки конденсатора за счет формовки алюминиевого подслоя в дефектных местах слоя тантала.

Тонкая пленка, расположенная между двумя металлическими электродами, не обязательно ведет себя как диэлектрик в конденсаторе: она может образовывать устройство с высокой проводимостью либо отрицательным дифференциальным сопротивлением. Такое устройство можно использовать в качестве переключателя либо ячейки памяти. К одному из способов придания оксидным пленкам новых свойств относится способ так называемой «электроформовки» [Л. 262].

Электроформовка оксидных пленок на алюминии может быть осуществлена только в вакууме при давлении не выше $133 \cdot 10^{-3}$ Па. Электроформовка возникает благодаря воздействию локальных электрических полей высокой напряженности на границе раздела металл — оксид. Под действием электрического пробоя и нагрева материала создаются проходящие сквозь оксидную пленку каналы различной проводимости, обуславливающие специфические вольт-амперные характеристики системы. Под действием импульсов напряжения на воздухе устройство может расформоваться, а затем вновь возвратиться в первоначальное состояние после повторной формовки в вакууме.

Для создания новых устройств может быть использован проходящий через тонкие оксидные пленки ток, обусловленный туннельным эффектом. Этот ток проходит через оксидную пленку наряду с током смещения. Туннельный ток возникает без разрушения диэлектрика в случае, если толщина пленки достаточно мала (менее 5 нм), а приложенное напряжение превосходит критический уровень [Л. 263]. Туннельный эффект в такой системе исследовался многими авторами. Ток вследствие туннельного эффекта имеет место при любом напряжении, но он становится значительным, когда достигает уровня тока смещения. Это происходит при некотором критическом

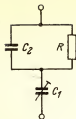


Рис. 3-40. Схема коммутирующего конденсатора.
 C_1 — конденсатор с туннельной проводимостью; C_2 — обычный конденсатор.

напряжении U_0 , выше которого происходит резкое увеличение туннельного тока.

Таким образом, при напряжениях ниже U_0 система металл — диэлектрик — металл действует как конденсатор, а при напряжениях, больших U_0 , как участок короткозамкнутой цепи. Такая система совместно с обычным конденсатором C_2 и резистором R образует схему, действующую как коммутирующий конденсатор (рис. 3-40). При напряжении $U_1 < U_0$ емкость схемы определяется последовательным соединением C_1 и C_2 (сопротивление R велико, и его влияние пренебрежимо мало). При $U_1 > U_0$ емкость C_1 закорачивается туннельным током и емкость схемы возрастает до C_2 скачком. U'_0 — напряжение, приложенное к схеме в момент коммутации.

Несколько параллельно соединенных схем, имеющих разные напряжения U'_0 , образуют цепь, емкость которой меняется ступеньками в зависимости от приложенного напряжения. Такая цепь может быть использована для построения логических схем. Когда U_1 превышает U_0 , сопротивление R , шунтирующее C_2 , ограничивает ток через систему с туннельной проводимостью, обеспечивая повторяемость коммутации.

Для увеличения туннельного тока в системах алюминий — окись алюминия — металл предлагается воздействовать на такие системы напряжением от 5 до 25 В в течение от 0,5 до 5 мин. В этом случае туннельный ток от 10^{-7} А до обработки возрастает примерно до 1 мА после обработки. Толщина металлического покрытия должна находиться в пределах 10—100 нм, толщина оксида — 10—100 нм.

Серьезным конкурентом оксидным конденсаторам по габаритам являются источники питания, которые могут использоваться в качестве электрических конденсаторов. Фирма Gould Ionics (США) разработала конденсаторы на основе твердых гальванических источников питания, в которых вместо жидкого электролита используется высокопроводящий твердый электролит RbAg_4I_5 [Л. 264, 265]. Анодом в такой системе служит серебро, а катодом — графит. Эти конденсаторы не имеют диэлектрика — заряды накапливаются на границе соприкосновения поверхности электролита и электрода. Так как проводимость в такой батарее обеспечивается только за счет миграции ионов, содержащих серебро, удельное сопротивление системы достигает 10^{11} Ом·см и конденсатор способен удерживать заряд в течение длительного времени.

Конденсаторы емкостью 50 Ф на номинальное напряжение 0,5 В имеют размеры куба с ребром порядка 1 см. Соединяя эти конденсаторы последовательно, можно получить емкость 5 Ф и номинальное напряжение 5 В, причем диаметр блока конденсаторов порядка 2,5 см, а высота менее 6,5 см. Стоимость конденсаторов от 1 до 3 долл. По данным фирмы, заряженный конденсатор сохраняет 97% номинального заряда через 15 мес. после зарядки.

Новые конденсаторы, отличающиеся высоким постоянством заряда, найдут широкое применение в различных радиотехнических цепях, в особенности для электроинно-вычислительной техники в не-

синхронизированных мультивибраторах, в качестве резервной мощности некоторых устройств памяти, в долгосрочных интеграторах и отметчиках времени. На накопительных конденсаторах этого типа легко изготовить элементы памяти. В качестве примера была изготовлена линия памяти, содержащая 15 ячеек по 10 000 мкФ на напряжение 0,5 В. Эти конденсаторы могут быть применены и в качестве источников резервной мощности, причем сам источник является развязывающим и сглаживающим устройством.

Конденсаторы нового типа можно наносить на подложку. Например, конденсатор емкостью свыше 500 мкФ был нанесен на подложку диаметром 8 мм, высота конденсатора равнялась 5 мм. В частности, предложена следующая конструкция подобного конденсатора. Ионный проводник из AgBr в виде диска диаметром 6,35 мм и толщиной 1 мм покрывается с одной стороны серебряной, а с другой — платиновой фольгой. Емкость двойного слоя, возникающего на границе проводника и платинового электрода, составляет 200 мкФ/см² и эта емкость не зависит от температуры в диапазоне от 250 до 350 °С при напряжении от 0,1 до 0,3 В. Электронный ток утечки равен 0,01 мкА при 250 °С и до 0,1 мкА при 380 °С.

Предложен также [Л. 266] конденсатор из пропитанных электролитом электродов на основе пастообразного активированного угля. Электроды разделяются пористой прокладкой из ПВХ, стеклянного волокна, фильтровальной бумаги, стеклоткани. Электролитом может быть водный раствор хлорида аммония, поваренной соли, хлорида кальция, бромида калия, карбоната калия, едкого натра, едкого кали. Удельная емкость таких конденсаторов около 26 Ф/см² при напряжении 1,5 В. Электрод из пастообразного угля может быть нанесен в виде тонкой пленки. По сравнению с аммониевыми электролитическими конденсаторами новые конденсаторы имеют меньшие габариты при напряжениях не выше 30 В на частоте 120 Гц. Полное сопротивление конденсаторов из пастообразных электродов не зависит от частоты в диапазоне от 500 Гц до 50 кГц.

Предложен также аналогичный конденсатор, основанный на использовании двойного электрического слоя. Четырехъячеечный конденсатор этого типа диаметром 36 мм и высотой 6 мм имел емкость 0,4 Ф и номинальное напряжение 4 В, эквивалентное последовательное сопротивление 35 МОм и сопротивление постоянному току 10 кОм.

Глава четвертая

ОКСИДНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ ПРОВОДОВ И ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

4-1. СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ КАК ПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА

Применение пористых оксидных пленок на алюминии (оксидной изоляции второго класса) тесно связано с проблемой замены проводниковой и конструкционной меди алюминием. Рост производства и широкое применение алюминия объясняется прежде всего его распространенностью (алюминий составляет около 8% массы земной коры, а медь приблизительно 0,1%), относительно низкой стоимостью

его получения (1 т алюминия получается из каждых 4—6 т руды, а выход меди составляет лишь около 1—2%).

Возможность широкого внедрения алюминия в СССР вызвана тем, что сырьевые ресурсы алюминиевой промышленности очень велики, а широкое строительство электростанций и линий электропередач обеспечивает энергоемкое производство алюминия дешевой электроэнергией. Медь, которая ранее являлась основным проводниковым материалом, находит большое применение в целом ряде отраслей техники и становится более дефицитным и дорогим материалом по сравнению с алюминием. Кроме того, алюминий обладает целым рядом специфических преимуществ технического порядка.

Таблица 4-1

Сравнение свойств алюминия и меди

Характеристика	Материал	
	Алюминий	Медь
Удельное сопротивление мягкого металла, Ом·мм ² /м	0,0295	0,01724
Плотность, кг/м ³	27 303	8890
Температурный коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹	24·10 ⁻⁶	17·10 ⁻⁶
Температурный коэффициент сопротивления, °С ⁻¹	40,3·10 ⁻⁴	39,3·10 ⁻⁴
Предел прочности при растяжении, МПа:		
мягкий металл	80—90	200—280
твердый металл	150—170	250—500
Относительное удлинение при разрыве, %:		
мягкий металл	30—33	18—50
твердый металл	12—14	0,5—5
Удельная теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,2·10 ³	0,38·10 ³
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·°С)	0,93·10 ³	0,38·10 ³
Теплота плавления, Дж/кг	394·10 ³	214·10 ³
Температура плавления, °С	657	1083

В табл. 4-1 даны основные параметры алюминия и меди как проводниковых материалов. Наиболее ценными свойствами алюминия являются его легкость (плотность алюминия примерно в 3,3 раза меньше плотности меди) и достаточно высокая удельная проводимость; по последнему параметру алюминий из всех металлов уступает лишь серебру (0,016), меди (0,0172) и золоту (0,024 мкОм·м).

Посредством особо тщательной очистки алюминия от примесей можно снизить величину его удельного сопротивления. Внедрение технологии такой очистки сделало бы алюминий еще более ценным проводниковым материалом.

Из названных выше металлов алюминий обладает наибольшим отношением удельной проводимости к массе. Примеси снижают проводимость алюминия: галлий, золото, никель и цинк — незначи-

но; медь, железо, магний, кремний и серебро — сильнее, хром, марганец, титан и ванадий — значительно. Проводимость отожженного алюминия на 2% больше, чем твердого.

Алюминий хорошо обрабатывается: прокатывается и протягивается, из алюминия легко можно получить лист, ленту, фольгу, проволоку, трубку, профиль; штампуется, куется; сваривается и паяется.

Согласно рекомендациям МЭК удельное сопротивление проводникового алюминия не должно превышать $0,0282 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$. Удельное сопротивление выпускаемых в нашей стране алюминиевых проводов необходимо довести до этого уровня. Масса алюминия при равной проводимости в 2 раза меньше массы меди, а при равном нагреве — в 2,5 раза. Во столько же раз снижается стоимость алюминиевого провода (стоимость 1 т алюминия и меди за рубежом по одним данным примерно одинакова, а по другим — стоимость тонны Al и Cu относится как 1:0,79, причем стоимость Al сравнительно стабильна, а стоимость Cu значительно колеблется. В СССР алюминий дешевле меди (считая за 1 т); поэтому стоимость алюминиевых проводов составляет от половины до трети стоимости медного провода при равной проводимости [Л. 269]. Сечение алюминиевого провода при равной проводимости в 1,61 раза, а при равном нагреве — в 1,29 раза больше, чем медного.

Увеличенный диаметр алюминиевых воздушных проводов, имеющих равную с медными проводимость, благоприятно сказывается на снижении потерь энергии от короны при высоких напряжениях. Благодаря повышенным удельной теплоемкости и теплоте плавления алюминиевые шины более стойки к кратковременному воздействию электрической дуги.

Неоднократно встречавшиеся возражения против применения алюминия в качестве материала для обмоточных проводов и в качестве материала токопроводящих жил кабеля, шин электрических распределительных устройств были связаны с уменьшенной токовой нагрузкой, которую допускает алюминий по сравнению с медью. Известно, что удельная проводимость электротехнического алюминия составляет приблизительно 61% удельной проводимости меди. Это значит, что при условии одинаковых потерь мощности поперечное сечение алюминиевого проводника должно быть в 1,61 раза больше медного, что сопровождается, вообще говоря, увеличением размеров обмотки. Однако при равной проводимости и равном токе голый алюминиевый провод нагревается на 20% меньше медного, что связано с повышенной теплоемкостью и повышенным теплоизлучением алюминиевого провода, имеющего большую, чем медный, поверхность. В результате поперечное сечение голого алюминиевого проводника при условии равного нагрева нужно увеличивать лишь в 1,29 раза по сравнению с медным проводником [Л. 267].

Одной из причин, сдерживавших широкое применение алюминиевых обмоток в прошлом, было отсутствие надежных методов соединения алюминия, однако в настоящее время такие методы найдены. Удовлетворительное соединение алюминия можно осуществлять точечной и холодной сваркой, ультразвуковой пайкой и стяжкой болтами. Имеется несколько методов пайки алюминия. Для обеспечения высококачественного соединения неоксидированного алюминия пользуются флюсом и специальным припоем либо ультразвуковым паяльником без флюса. Оксидированный алюминий можно облуживать в тигле, в котором создано ультразвуковое поле. При

погружении алюминия в титан оксидная пленка разрушается и металл облуживается.

Для жесткого соединения алюминиевых проводников применяется болтовое соединение; соединяемые поверхности предварительно обрабатываются стальной щеткой для разрушения оксидной пленки. Соединяемые поверхности можно покрыть специальной контактной смазкой, химически растворяющей оксидную пленку. Холодная сварка позволяет соединять оксидированный алюминий без предварительной обработки. Контактрование больших поверхностей в ленточных обмотках само по себе облегчает соединение по сравнению с проволочной обмоткой.

Изоляция алюминиевых проводников такими диэлектриками, как смолы, волокна, дороже, чем медных, в связи с большим периметром алюминиевых проводников, равных с медными по проводимости. Однако если для изоляции алюминия применить оксидные пленки толщиной в несколько микрон, то размеры алюминиевых обмоток не будут превышать размеров обмоток из медной проволоки при условии одинаковых потерь мощности. Объем алюминиевых обмоток можно еще уменьшить, если учесть возможность повышения токовых нагрузок для оксидированного алюминия. Малая толщина оксидной изоляции, а также применение ленточных проводников взамен круглых обеспечивают высокую теплопроводность, теплоотдачу и отсутствие местных перегревов внутри обмотки.

Вытеснение меди алюминием особенно усиленно происходило в последние десятилетия, о чем свидетельствует быстрый рост мирового производства алюминия, которое в 1965 г. достигло одинакового уровня с производством меди — 3,25 млн. т в год. Среднегодовой прирост производства алюминия в 1938 г. составлял 10%, а меди — только 3%. За период с 1950 по 1960 г. мировое производство алюминия возросло в 3 раза, превысив уровень 4,5 млн. т в год. Из общего количества произведенного алюминия примерно 7—14% идет на нужды электротехнической промышленности.

Ряд стран, особенно те, в которые медь импортируется, в последние годы вводит все более жесткие ограничения по ее применению. Во Франции, например, запрещено применять медь для воздушных линий электропередачи, а также для кабелей на напряжения менее 60 кВ. В ФРГ две трети линий электропередачи выполнены из алюминиевых проводов, а в США — 720 тыс. км линий передач и 25% всех линий распределительных систем; кроме того, в США эксплуатируется свыше 10 тыс. км алюминиевых кабелей. Расширяется применение алюминия в кабельном производстве в Индии [1. 268].

В СССР удельный вес алюминия в выпуске кабельных изделий за последние годы значительно увеличился. Значительно возросло использование алюминия, например, в силовых кабелях с бумажной изоляцией. Алюминий в кабелях заменяет медь для токопроводящей жилы, а также свинец для защитной оболочки. Несмотря на то что алюминий в 1,16 раза дороже свинца, при замене 1 т свинца экономится около 0,55 тыс. руб.

Помимо чистого алюминия, в электротехнике с большим успехом используются его сплавы, обладающие при несколько пониженной удельной проводимости существенно более высокой механической прочностью. Уже много лет широко применяется сплав альдрей, содержащий 0,3—0,5% Mg, 0,4—0,7% Si и 0,2—0,3% Fe (остальное Al). Он имеет прочность при растяжении 350 МПа (т. е. близок по

прочности к твердотянутой меди) и удельное сопротивление $0,0317 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$.

Недавно в Англии разработан сплав Al, Mg и Si, имеющий всего на 10% меньшую удельную проводимость, чем чистый алюминий, а его механическая прочность в отожженном состоянии составляет 200 МПа, стоимость сплава на 5—20% выше стоимости чистого алюминия Л1. 521. Разработаны сплавы с механической прочностью 600 МПа, однако их удельная проводимость на 25% меньше, чем у алюминия.

Во Франции отдается предпочтение проводам из сплава альмелек (Л1. 270), близкого к альдрею по составу (Fe — не менее 0,35%, Si— $0,6 \pm 0,1\%$, Mg— $0,7 \pm 0,1\%$, остальное Al). Удельное сопротивление сплава $0,0325 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$; температурный коэффициент сопротивления $36 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$; прочность при растяжении 330 МПа; относительное удлинение при разрыве 4%. При эквивалентной проводимости масса альмелековых проводов на 43% меньше массы медных проводов, а прочность при растяжении на 40% больше.

В Англии аналогичный сплав известен под названием силмелек. В США разработан сплав подобного же состава, но с другим режимом температурной обработки, обеспечивающим стойкость в интеркристаллитной коррозии. Сплав имеет вдвое большую прочность, чем чистый алюминий, и лишь на 13% меньшую удельную проводимость. Другой сплав с механической прочностью более 190 МПа и проводимостью более 62% проводимости отожженной меди содержит Al ($\geq 99,6\%$), Sn ($0,01—0,1\%$), V ($0,02—0,05\%$) и Fe ($\geq 0,05\%$).

Ряд алюминиевых сплавов разработан в Японии. Рекомендациями МЭК для алюминиевых сплавов с небольшими добавками магния и кремния регламентируется удельное электрическое сопротивление $0,0325 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, предел текучести 170 МПа, относительное удлинение 8%.

Высокой механической прочностью отличаются сталеалюминиевые провода, состоящие из сердечника, скрученного из стальных проволок (несущий элемент), и наложенных на него повивов из алюминиевой проволоки (проводниковый элемент). Для защиты стального сердечника от коррозии применяется цинковое покрытие. Испытания сталеалюминиевых проводов в приморских и промышленных районах, проведенные в США, показали, что наиболее подвержен коррозии незащищенный сердечник; одноповивный провод изменял свои свойства в большей степени, чем многоповивный. Сталеальмелековые провода отличаются меньшей повреждаемостью проволоки при монтаже благодаря большей твердости альмелека по сравнению с алюминием, что удлиняет срок их службы.

Обычно сталеалюминиевые провода используются для линий электропередачи, однако имеются указания о все более широкой возможности использования подобных проводов и для контактной троллейбусной сети. По ориентировочным данным, минимальный срок службы сталеалюминиевых проводов, используемых для местных сетей, составляет 50 лет. При использовании этих проводов в условиях коррозионной атмосферы срок службы снижается до 25—30 лет. Применение смазки стального сердечника повышает коррозионную стойкость и срок службы линий.

В США и Японии начато производство алюминированной стали; ранее изготовлению такого биметалла препятствовала низкая температура плавления алюминия, не позволяющая нагревать сталь до температуры горячего проката, а также образование хрупкого сплава

на границе алюминия и стали. Использование мелкозернистого алюминиевого порошка, наносимого на сталь при высоких температуре и давлении, позволило решить проблему получения высококачественного биметалла.

Проволока, протянутая из алюминированной стали, используется для воздушных проводов, несущих тросов, оттяжек и т. п. Алюминий в подобных проводах занимает 25% площади поперечного сечения, располагаясь концентрично относительно стали (снаружи). Проводимость провода на низких частотах составляет 33%, а на высоких — до 100% проводимости чистого алюминия того же диаметра.

По сравнению с обычными сталесплавными проводами использование алюминиевого покрытия сердечников снижает активное сопротивление проводов на переменном токе частотой 60 Гц на 4—10%, а реактивное — на 5—8%. Эти провода дешевле медных и на 20% легче. Получены положительные результаты при длительной эксплуатации троса из алюминированной стали при весьма неблагоприятных атмосферных условиях.

Биметаллы можно получить и путем электрохимического осаждения алюминия высокой чистоты на сталь, медь и ряд других металлов. Наконец, биметаллы получают также путем плакирования. Получение плакированного медью алюминия осуществляется при протягивании алюминиевого и медного листа через специальные вальцы, при этом достигается прочное соединение слоев алюминия и меди. Плакирование может быть односторонним и двусторонним, толщина слоя меди зависит от предъявляемых к плакированному алюминию требований.

4-2. АНОДИРОВАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ ПРОВОДА, ЛЕНТЫ И ФОЛЬГА; ИЗГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Применение в качестве изоляции алюминиевых проводников окиси алюминия, обладающей отличными физико-химическими и электроизоляционными свойствами, позволяет алюминиевым проводникам успешно конкурировать с медными, особенно если учесть, что в настоящее время разработаны высокопроизводительные методы непрерывного нанесения на алюминий достаточно гибкой и прочной оксидной пленки (см. § 1-3).

Анодированные проводники отличаются прежде всего высокой нагревостойкостью: их рабочая температура достигает 600 °С.

В табл. 4-2 приведены значения пробивного напряжения при разных температурах для выпускаемых во Франции анодированных проволок типа филоксаль (напряжение прикладывалось к двум проволокам, навитым вплотную друг к другу на катушку диаметром 23 мм и высотой 40 мм) [Л. 271].

Хорошими характеристиками обладают гидратированные анодированные провода типа 100 и 200, выпускаемые в Канаде [Л. 272]. Провода имеют оксидную пленку толщиной 12 мкм с объемной массой 2300—2900 кг/м³ для типа 100 и 1700—1950 кг/м³ для типа 200.

В табл. 4-3 приведены значения пробивного напряжения между двумя слоями проводов диаметром 1,33 мм, навитыми на керамическую катушку диаметром 25,4 мм и высотой 50,8 мм.

Фирма Permoluster (США) выпускает анодированный провод с эластичной оксидной пленкой толщиной около 4 мкм; намотка провода на оправку с диаметром, равным тройному диаметру провода,

Таблица 4-2

**Пробивное напряжение анодированных проводов
типа филоксаль**

Условия испытания	Пробивное напряжение (среднее по 5 образ- цам), В	
	Непропи- танная прово-лока	Пропитан- ная прово-лока
Комнатная температура	160	282
После 4 ч при 100 °С и охлаждения до комнатной температуры	174	272
То же при 4 ч при 200 °С и охлаждения до комнатной температуры	167	272
То же при 300 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	173	272
То же при 400 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	182	215
То же при 500 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	176	209
То же при 600 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	183	199
В нагретом до 300 °С состоянии	191	201

не нарушает целостности оксидной пленки. Среднее пробивное напря-
жение изоляции провода равно 308 В [Л. 273].

Оксидная изоляция по нагревостойкости превосходит стеклян-
ную; например, стеклянная изоляция на никелированном медном про-
воде после 1000 ч нагрева при 600 °С имела сопротивление 3,2 МОм

Таблица 4-3

**Пробивное напряжение гидратированных
анодированных проводов**

Условия испытания	Пробивное напряжение, В	
	Тип 100	Тип 200
Комнатная температура	310	330
После 1 ч при 100 °С и охлаждения до ком- натной температуры	315	320
То же при 200 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	300	300
То же при 300 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	305	290
То же при 400 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	320	315
То же при 500 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	285	315
То же при 600 °С и охлаждения до комнат- ной температуры	345	325

и на серебряном проводе 53 МОм, а оксидная изоляция на алюминиевом проводе — 174 МОм [Л. 52].

Помимо высокой нагревостойкости, анодированный алюминиевый провод имеет следующие преимущества по сравнению с эмалированным медным проводом:

1) Процесс изолирования дешев и прост; отпадает надобность в дорогостоящих и дефицитных изоляционных материалах и полуфабрикатах.

2) Толщина оксидной изоляции весьма мала. Это дает возможность получить компактные обмотки с хорошим коэффициентом заполнения в электроаппаратостроении. Обмотка из анодированного провода диаметром до 1,2 мм за счет меньшей толщины изоляции может иметь объем, одинаковый с обмоткой из изолированного медного провода [Л. 52 и 54].

3) Высокая удельная теплопроводность оксидной изоляции; возможность получения обмотки с плотно прилегающими друг к другу витками, сделанными, например, из прямоугольной оксидированной шины, а также из фольги или ленты (см. ниже); такая обмотка обеспечивает хорошие условия отвода тепла к периферии обмотки. Рассеивание тепла у катушки из анодированного провода выше, чем у катушки из медного провода (29 против 24 Вт/дм²) [Л. 70].

4) Высокая химическая стойкость анодированного алюминия. Оксидированные обмотки могут работать в атмосфере водяного пара.

5) Отсутствие образования проводящих мостиков при пробое оксидной изоляции. Если пробой сопровождается прохождением небольших токов, электроизоляционные свойства оксидной пленки восстанавливаются, так как в этом случае пробивается воздух в трещинах оксидной пленки [Л. 272, 274]. Кроме того, вследствие окисления (при высокой температуре искры) пробитое место часто вновь «залечивается» (эффект самовосстановления).

6) Анодированный провод обладает высокой радиационной стойкостью (практически не изменяет свойств под действием γ -лучей и нейтронов [Л. 52]).

7) Анодированный провод может работать при весьма низких температурах (в жидком воздухе [Л. 52]).

8) Коэффициент теплового излучения оксида выше, чем чистого алюминия. Прокатанный до блеска чистый алюминий при температуре около 150 °С обладает излучательной способностью, равной 4% соответствующей величины для абсолютно черного тела, т. е. тела, имеющего наибольшую возможную излучательную способность. Сплав Al с содержанием 4% Cu и 2% Si имеет такую же излучательную способность, т. е. 4%; лист того же материала с матовой поверхностью дает величину 6%, а чистый лист с нормальной поверхностью (в отливке) — 18%. Оксидирование дает возможность повысить излучательную способность чистого алюминия до 80% излучательной способности абсолютно черного тела [Л. 274].

Исследование по принятой в нашей стране методике характеристик обмоточных проводов с оксидной изоляцией показало [Л. 275], что меньший разброс данных получается при пробое скрученной пары проводов (шаг скрутки 5—10 мм), нежели при пробое на металлическом стержне диаметром 20—25 мм при плотной намотке провода. При испытаниях вторым методом электрическая прочность снижается в 2—2,5 раза. При увлажнении оксидной изоляции ее электрическая прочность снижается (например, на 30% после 48 ч пребывания в среде с относительной влажностью 95—98%). Электрическая проч

ность проводов с оксидной изоляцией практически не зависит от температуры в диапазоне до 500 °C (рис. 4-1).

Пробой на постоянном токе происходит в среднем при вдвое большем напряжении, чем на переменном токе. Значение удельного сопротивления ρ оксидной изоляции равно 10^{10} — 10^{13} Ом·см. Оно снижается на 2—3 порядка при хранении негидратированной оксидной изоляции в комнатных условиях, что объясняется ее повышенной гигроскопичностью; ρ гидратированной оксидной изоляции, выдержанной в течение 5 суток при относительной влажности 95—98%, уменьшается до 10^8 — 10^9 Ом·см. При изгибе провода вокруг стержня, дающем удлинение оксидной изоляции 10—25%, электрическая прочность оксидной изоляции практически не меняется в диапазоне температур до 500 °C.

Сопротивление истиранию проводов с оксидной изоляцией не ниже, чем у проводов с поливинилацетатевой эмалью. Для защиты проводов с оксидной изоляцией от механических повреждений при монтаже, а также для повышения влагостойкости применяется пропитка оксидной изоляции лаком. Электрическая прочность пропитанных проводов повышается до 800—1000 В для скрученной пары и не изменяется после 50 ч выдержки при 400 °C.

Анодированный провод применяется в обмотках электрических машин и трансформаторов, работающих при высоких температурах, в реакторах, в соленоидах постоянного тока, в подъемах и тормозных устройствах, работающих при больших перегрузках.

Способность обмотки из анодированного провода выдерживать большие перегрузки может быть проиллюстрирована следующим примером. Асинхронный двигатель мощностью 0,5 кВт с обмоткой из анодированного провода диаметром 0,8 мм подвергался восьмикратной перегрузке, пока двигатель не загорелся. Проверка не обнаружила короткого замыкания ни в одной из секций обмотки. Двигатель после замены сгоревших деталей продолжал нормально работать [Л. 53].

Алюминий даже без оксидной изоляции может быть с выгодой применен взамен меди для обмоток роторов быстроходных электрических машин для облегчения их и уменьшения механических напряжений в бандажах, теле и зубцах ротора при вращении обмотки, находящейся на периферии последнего. Напряжения в роторном бандаже генераторов с алюминиевой обмоткой ротора примерно в 2 раза меньше, чем в случае медной обмотки.

Кроме анодированного провода, в последнее время изготавливаются и находят применение анодированные фольга и лента. Анодированная алюминиевая фольга имеет обычно толщину не более 0,15 мм, а анодированная лента (полоса) — толщину до 5 мм [Л. 276].

Английская фирма Type Chemical выпускает анодированную

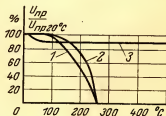


Рис. 4-1. Зависимость пробивного напряжения от температуры различных видов изоляции проводов диаметром 1 мм. 1 — медный эмалированный провод марки ПЭЛ; 2 — медный эмалированный провод марки ПЭВ; 3 — алюминиевый провод с оксидной изоляцией.

фольгу и ленту толщиной 0,05—1,5 мм, шириной 300 мм, длиной около 1000 м. Фольга толщиной 80 мкм, шириной 76 мм с оксидной пленкой толщиной 6 мкм в центре и 7—9 мкм по краям пробивается при напряжении 375 В в центре, 480 В — на краю и при 400 В — на расстоянии 1—2 мм от него. Пробивное напряжение оксидной пленки мало изменяется при нагреве до 400 °С [Л. 277]. Фирма Reynolds Metals (США) выпускает анодированную фольгу с оксидной пленкой толщиной 5—8 мкм для обмоток соленоидов, трансформаторов, электродвигателей и генераторов. Обмотки изготавливаются без межслойной изоляции. Коэффициент заполнения катушки из анодированной фольги достигает 0,97; благодаря хорошему теплоотводу (торцы каждого витка фольги соприкасаются с воздухом) охлаждающие каналы можно и не предусматривать и общие размеры аппарата не увеличиваются по сравнению с такими же аппаратами из медного провода с обычными видами изоляции [Л. 277].

Гибкость оксидной пленки при высоких температурах хорошая; анодированная фольга толщиной 90 мкм с оксидной пленкой толщиной 5 мкм может быть намотана на стержень диаметром 3 мм без нарушения свойств оксидной пленки вплоть до температур порядка 500 °С. Трение краев анодированной фольги друг о друга под напряжением 250 В не разрушает оксидную пленку.

Фирма Jobbins Electronic Enterprises (США) изготавливает фокусирующие катушки из анодированной фольги. Как сообщается, эти катушки при меньшей массе занимают лишь на 12% больший объем, чем катушки из медного провода с тем же активным сопротивлением и числом витков [Л. 278].

Применение анодированной ленты позволяет вдвое снизить массу трансформаторов. Компания Robert M. Hadley (США) разрабатывает на базе анодированной ленты трехфазный трансформатор с рабочей температурой 200 °С. Опытный образец выдержал испытания на влажность и вибрацию и успешно работал при окружающих температурах от —55 до +125 °С [Л. 273].

Допустимая плотность тока в катушке из анодированной фольги может быть значительно повышена по сравнению с катушкой из медной фольги, для которой плотность тока составляет не более 155 А/см². Например, катушка, намотанная из 100 витков анодированной фольги толщиной 0,15 мм и шириной 38 мм, длительно выдерживала токи большой плотности, сопровождавшиеся повышением температуры от 78 до 186 °С. Коэффициент запаса при расчете катушек из алюминия, выдерживающего большие перегрузки, может быть выбран меньше, чем для катушек из меди.

Катушки из анодированной фольги и ленты применяются в электрических машинах, работающих при высоких температурах, что позволяет уменьшить их объем, в подъемных устройствах, где необходимо уменьшение массы. Использование ленточных обмоток позволяет также уменьшить трудозатраты при их изготовлении по сравнению с обмотками из круглого провода, при намотке которых необходимо останавливать намоточный станок после каждого очередного слоя, чтобы продолжить и закрепить межслойную изоляцию.

Итак, оксидная изоляция не только смогла заменить обычную изоляцию на алюминии, но и обеспечила ряд существенных преимуществ анодированных проводов по сравнению с изолированными медными проводами.

4-3. ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДНОЙ ИЗОЛЯЦИИ В ВЫПРЯМИТЕЛЯХ И В ДРУГИХ УСТРОЙСТВАХ

Электролитические выпрямители. Электролитическая ячейка, в которой один из электродов выполнен из алюминия (или другого вентильного металла), предварительно подвергнутого формовке при достаточно высоком напряжении, а другой—из неподдающегося формовке металла, проявляет, как мы уже упоминали ранее, вентильный эффект, а поэтому может применяться в качестве выпрямляющего элемента в электрических устройствах.

Большой интерес представляет применение выпрямляющего действия электролитических ячеек для формовки алюминиевой фольги переменным током, что подробно описано в гл. 1. По сравнению с другими методами выпрямления электролитическое выпрямление оказывается здесь наиболее выгодным, так как оно осуществляется в самих формовочных ваннах, без особых преобразователей. Кроме того, питание ванн может осуществляться непосредственно от сети, причем улучшается коэффициент мощности предприятия, так как ванны являются и конденсаторами. Величина выпрямленного напряжения позволяет при этом оценивать и качество формованной фольги. Такое выпрямление успешно применялось, в частности, на Новосибирском заводе радиодеталей.

Электролитические разрядники. Вольт-амперная характеристика электролитической ячейки с заформованными электродами, которую мы рассматривали ранее, свидетельствует о том, что такая ячейка может быть использована и в качестве разрядника: при повышении напряжения на ячейке сверх определенной величины ток через нее весьма резко возрастает, а после снижения напряжения пробитые места оксидной пленки вновь заформовываются и проходящий через ячейку ток становится небольшим.

Электролитические разрядники могут применяться для защиты от перенапряжений установок, причем особые преимущества они представляют при рабочих напряжениях порядка нескольких тысяч вольт, и в частности для установок постоянного тока. С большим успехом они применялись на электровозах.

При продолжительном пребывании разрядников без напряжения оксидная пленка постепенно растворяется. Поэтому время от времени на разрядник подается напряжение для восстановления пленки. При высоких рабочих напряжениях алюминиевые разрядники включаются не непосредственно, а через большое сопротивление, шунтированное искровым промежутком, с тем, чтобы значительный зарядный ток не вызывал нагрева электролита. Обычно напряжение срабатывания одного элемента разрядника равно 300—500 В; в связи с этим на более высокие напряжения составляют батареи из нескольких последовательно включенных разрядников, причем параллельно им включаются активные сопротивления порядка 10 кОм, которые образуют делитель напряжения.

В СССР алюминиевые разрядники для электровозов были разработаны на заводе «Динамо» Б. М. Тареевым и В. А. Баевым [Л. 279—281].

В литературе отмечаются и другие возможности применения электролитических конденсаторов в устройствах электрической тяги. Исследование показало, что электролитические конденсаторы быстро восстанавливают свои свойства после кратковременного воздействия напряжения, в несколько тысяч раз превышающего рабочее напря-

жение конденсатора. Целесообразны дальнейшие исследования эффекта восстановления свойств оксидной пленки и возможности использования электролитических конденсаторов для грозовой защиты тяговых сетей (трамвайных и троллейбусных). Кроме защиты от перенапряжений, электролитические конденсаторы могут отфильтровать высшие гармоники, являющиеся помехами для телефонных сетей. При соответствующем охлаждении электролитические конденсаторы можно было бы использовать с большой экономической выгодой взамен бумажных конденсаторов в нерезонансных фильтрах, используемых в тяговых сетях для подавления высших гармоник.

На основе оксидных пленок могут также изготавливаться и другие приборы. Так, алюминиевая пластинка, покрытая пористой оксидной пленкой, поверх которой нанесен тонкий слой графита, служащий вторым электродом, может служить электрическим гигрометром. Здесь используются увеличение емкости и уменьшение сопротивления пористой пленки при ее увлажнении.

Алюминиевый электрод, покрытый анодированной пленкой с нанесенным на нее металлическим (серебряным) электродом, может служить максимальным реле напряжения однофазового действия. Пробивное напряжение такого элемента может составлять 12—15 В; для получения более высоких напряжений срабатывания элементы могут соединяться последовательно. Другой тип реле, работающий на переменном токе, представляет собой систему, подобную электролитическому конденсатору переменного тока: две оксидированные танталовые пластины погружены в электролит. Реле управляется третьим, не формирующимся электродом, на который подается выпрямленное напряжение.

Оксидные пленки толщиной 0,13 мкм, полученные анодированием алюминиевой фольги в 3%-ном водном растворе виннокаменной кислоты и гидроокиси аммония (рН раствора 5,5), являются электретами. Электрическое поле электрета создают положительные заряды, находящиеся в слое оксида у алюминиевой фольги, и отрицательные заряды, распределенные в объеме оксида и у поверхности, омываемой электролитом. При воздействии голоса человека на выходе электрета микрофона с анодированной алюминиевой фольгой возникает напряжение в несколько милливольт.

Отмечается возможность использовать в качестве устройства, преобразующего дискретную информацию в непрерывную и запоминающую информацию, электрохимическую ячейку, в которой производится формовка чистого алюминия и раствора бора алюминия. При формовке меняется емкость между электродами; по этому изменению можно судить о величине электрического заряда, прошедшего через ячейку.

В заключение отметим, что в последнее время алюминий и его сплавы, в особенности анодированные, широко применяются в качестве конструкционного материала. Анодированные детали обладают повышенной твердостью и стойкостью, малой массой, антимагнитными и электроизоляционными свойствами. Оксидная пленка прочно связана с металлом, имеет низкий коэффициент трения (0,3 для анодированного алюминия по алюминию по сравнению с 0,85 для алюминия по алюминию). Кроме того, оксидные пленки способны впитывать и удерживать смазочные материалы. Особенно эффективны так называемые твердые смазки (например, дисульфид молибдена). В этом случае удастся решить проблему создания алюминиевых соединений. Трение несмазанных анодированных поверхностей друг

о друга необходимо ограничивать, не допуская местных перегревов и разрушения оксидных пленок. Хорошие механические и изоляционные свойства имеет оксидная пленка толщиной 25—50 мкм; такие пленки получаются при анодировании в слабых растворах серной кислоты при низких температурах. Добавка щавелевой кислоты уменьшает растворяющее действие электролита, и оксидные пленки получаются более плотными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тареев Б. М. Оксидная изоляция. М., Госэнергоиздат, 1934, 123 с.
2. Тареев В. М., Лернер М. М. Оксидная изоляция. М., «Энергия», 1964, 176 с.
3. Лернер М. М. Оксидные конденсаторы. М., ВЭИ, 1963, 84 с.
4. Лернер М. М. Выбор конденсаторов для электронных устройств. М., «Энергия», 1970, 152 с.
5. Лернер М. М. Конденсаторы на основе оксидной изоляции.— «Итоги науки и техники. Электротехнические материалы, электрические конденсаторы, провода и кабели». Т. 1. М., ВИНТИ, 1964, 160 с.
6. Лернер М. М. Конденсаторы на основе оксидной изоляции.— «Итоги науки и техники. Электротехнические материалы, электрические конденсаторы, провода и кабели». Т. 6. М., ВИНТИ, 1973, 180 с.
7. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. Пер. с нем. с дополн. В. Т. Ренне. Под ред. Б. М. Тареева. М., Оборонгиз, 1938, 200 с. Следующее немецкое издание Güntherschulze A., Betz H. Elektrolytkondensatoren, 2-te Aufl. Berlin, 1952.
8. Ранне В. Т. Электрические конденсаторы. Л., «Энергия», 1969, 592 с.
9. Закгейм Л. Н. Электролитические конденсаторы. Л., Госэнергоиздат, 1963, 284 с.
10. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Пер. с англ. Под ред. Л. Н. Закгейма и Л. Л. Одынца. Л., «Энергия», 1967, 232 с.
11. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. М., «Машгиз», 1962, 856 с.
12. Brock A. J. Dielectric properties of crystalline gamma- Al_2O_3 formed on diluted Al—Cu alloys.— «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 4, p. 549, 550.
13. Mott N. F. The theory of the formation of protective oxide films on metals.— «Trans. Faraday Soc.», 1947, v. 43, p. 29.
14. Verwey E. J. W. Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields.— «Physica», 1935, v. 2, p. 1059.
15. Dewald J. F. A theory of the kinetics of formation of anode films at high fields.— «J. Electrochem. Soc.», 1955, v. 102, p. 550, 551.
16. Лернер М. М., Фазылов Х. Ф., Фальковский Н. И. Электрический конденсатор. А. С. № 166783 (СССР). Оpubл. «Бюл. изобрет. и товарных знаков», 1964, № 23, с. 48.

17. Campbell D. S. Survey: electrolytic capacitors.—«Compos. Technol.», 1971, v. 4, № 6, p. 8—16.
18. Burger F. J., Wu J. C. Dielectric breakdown in electrolytic capacitors.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 12, p. 2039—2042.
19. Маркова Н. Е., Чернышев В. В., Войцев В. С. Исследование процессов искрения при формовке анодов электролитических конденсаторов.—«Изв. Ленинградского электротехнического ин-та». Ч. 2, 1966, вып. 57, с. 154—160.
20. Geel W. Ch. van, Schelen B. Some properties of oxide layers produced on aluminium by electrolytic oxidation.—«Philips Res. Repts», 1957, v. 12, № 3, p. 240.
21. Lomer P. D. The dielectric strength of aluminium oxide films.—«Proc. Phys. Soc.», 1950, v. 63B, p. 818.
22. Hass G. On the preparation of hard oxide films with precisely controlled thickness on evaporated aluminium mirrors.—«J. Optic. Soc. Amer.», 1949, v. 39, p. 532.
23. Charlesby A. Ionic current and film growth of thin oxide layers on aluminium.—«Proc. Soc.», 1953, v. 66, p. 317.
24. Franklin R. W. Structure of non-porous anodic films on aluminium.—«J. Electrochem. Soc.», 1957, v. 104, p. 1470.
25. Vermilyea D. A. The kinetics of formation and structure of anodic oxide films on tantalum.—«Acta Metallurgica», 1953, v. 1, p. 282.
26. Young L. Kinetics of formation of anodic oxide films on niobium.—«Trans. Faraday Soc.», 1956, v. 52, p. 502.
27. Ando K., Hirai H. Leakage mechanism of the aluminium oxide films in electrolytic condensers.—«J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ.», 1956, v. E3, p. 88.
28. Тареев Б. М., Лернер М. М. Непрерывное оксидирование переменным током анодной фольги для электролитических конденсаторов.—«Электричество», 1969, № 6, с. 71—76.
29. Лернер М. М. Трехфазная динамическая формовка анодной фольги для электролитических конденсаторов.—«Известия вузов. Энергетика», 1959, № 7, с. 60—68.
30. Тареев Б. М., Лернер М. М. Исследование процесса формовки алюминиевой фольги для электролитических конденсаторов на трехфазном переменном токе промышленной частоты. Там же, 1959, № 5, с. 36—45.
31. Лернер М. М. Некоторые вопросы трехфазной динамической формовки переменным током.—Там же, 1959, № 4, с. 67—73.
32. Лернер М. М. Производительность непрерывного оксидирования анодной фольги для электролитических конденсаторов. Там же, 1960, № 3, с. 39—46.
33. Лернер М. М. Агрегат непрерывного оксидирования переменным током анодной фольги для электролитических конденсаторов. Там же, 1961, № 5, с. 40—45.
34. Лернер М. М. О несимметричных системах формовки анодной фольги переменным током. Там же, 1962, № 9, с. 35—42.
35. Лернер М. М., Одынец Л. Л. Способ формовки анодной фольги для электролитических конденсаторов. А. С. № 140121 (СССР). Оpubл. в «Бюл. изобрет. и товарных знаков», 1957, № 12, с. 47.

36. **Лернер М. М.** Способ формовки на переменном токе фольги для электролитических конденсаторов. А. С. № 125628 (СССР). Оpubл. в «Бюл. изобрет. и товарных знаков», 1960, № 2, с. 25.

37. **Лернер М. М.** Способ непрерывного контроля процесса динамической формовки анодной фольги для электролитических конденсаторов. А. С. № 133125 (СССР). Оpubл. в «Бюл. изобрет. и товарных знаков», 1960, № 21, с. 30.

38. **Лернер М. М.** Способ оксидирования анодной фольги для электролитических конденсаторов. А. С. № 143931 (СССР). Оpubл. в «Бюл. изобрет. и товарных знаков», 1962, № 1, с. 47.

39. **Лернер М. М., Тареев Б. М.** Способ формовки переменным током анодной фольги для электролитических конденсаторов в одной или нескольких ваннах. А. С. № 143476 (СССР). Оpubл. в «Бюл. изобрет. и товарных знаков», 1961, № 24, с. 30.

40. **Лернер М. М.** Эффективность перехода на формовку переменным током анодной фольги для электролитических конденсаторов.— «Сборник трудов НТО радиотехники и электросвязи им. А. С. Попова», 1960, вып. 11, с. 147—166.

41. **Лернер М. М.** Производительность агрегата непрерывного оксидирования алюминиевой фольги для электролитических конденсаторов. Там же, 1960, вып. 11, с. 157—167.

42. **Лернер М. М., Тареев Б. М.** Однофазная формовка анодной фольги для электролитических конденсаторов на переменном токе.— «Труды ВЗЭИ», 1961, вып. 18, с. 77—91.

43. **Tareev B. M.** Formation of anodic foil for electrolytic capacitors by alternating voltage.— «Technology» (Coimbatore), 1965, v. 3, № 1, p. 21—24.

44. **Одынец Л. Л.** Закономерности формовки переменным током алюминиевых анодов для электролитических конденсаторов.— «Известия вузов. Энергетика», 1958, № 7, с. 46—52.

45. **Одынец Л. Л.** Электрические процессы, протекающие в электролитических ячейках при формовке алюминия переменным током. Там же, 1959, № 7, с. 50—59.

46. **Sibert M. E., Hultquist A. E.** Novel electrolytic technique forms dielectric films.— «Insulation» (USA), 1969, v. 15, № 9, p. 101—107.

47. **Акимов Г. В., Томашов Н. Д., Тюкина М. Н.** Механизм анодного окисления алюминия в серной кислоте.— «Журн. общей химии», 1942, т. 12, № 9—10, с. 433—448.

48. **Акимов Г. В., Томашов Н. Д., Тюкина М. Н.** Исследование процесса анодной обработки самолетных деталей из алюминиевых сплавов.— В кн.: Ускоренные методы защиты изделий от коррозии. М., Изд-во АН СССР, 1946, с. 7.

49. **Томашов Н. Д., Тюкина М. Н.** Исследование процессов анодного окисления алюминия в серной кислоте.— В кн.: Исследования по коррозии металлов. Т. 1. Изд-во АН СССР, 1951, с. 110.

49а. **Тюкина М. Н., Томашов Н. Д.** Электрохимическое исследование анодных пленок на алюминии. Там же, с. 126.

50. **Голубев А. И.** Анодное окисление алюминиевых сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1961, 199 с.

51. Bramley Y., Pullen N. Continuous anodising of aluminium wire for insulation.—«Light Metals», 1957, v. 20, № 230, p. 148.

52. Patrie J. Les conducteurs Filoxal en aluminium isolé oxydation anodique.—«Bull. Soc. Franc. Electriciens», 1958, v. 8, № 94, p. 663—666, Discuss; 1959, v. 9, № 100, p. 234—236.

53. Prieux J. Les conducteurs en aluminium isolés par oxydation anodique.—«Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.», 1957, v. 23, № 6, p. 202—208.

54. Roussel B. Applications industrielles des conducteurs «Filoxal» dans les bobinages électriques.—«Bull. Soc. Franc. Electriciens», 1958, v. 8, № 94, p. 666—668, Discuss., 1959, v. 9, № 100, p. 234—236.

55. Roussel B. Die durch anodische Behandlung isolierten Aluminiumleiter.—«Aluminium Suisse», 1962, v. 12, № 1, p. 66—69.

56. Александров Н. В., Пружинина В. И., Соколов Н. Н. О свойствах оксидной пленки и способах ее получения.—«Электричество», 1933, № 14, с. 17—25.

57. Александров Н. В., Тареев Б. М. Оксидная изоляция алюминия.—«Техника», 1932, 9 мая, с. 3.

58. Тареев Б. М. Оксидная изоляция и ее значение для электропромышленности.—«Электричество», 1933, № 14, с. 8.

59. Тареев Б. М., Александров Н. В. Советской электромашины — советскую оксидную изоляцию.—«Техника», 1931, 16 дек.

60. Привезенцев В. А. Провода с оксидно-эмалевой изоляцией.—«Вестник электропромышленности», 1935, № 7, с. 39—40.

61. Сазонов Н., Крауз С. Алюминий вместо меди в обмотках электрических машин.—«Техника», 1932, 23 мая, с. 3.

62. Вальтер А. Ф. Изоляция не должна быть узким местом для электропромышленности.—«Техника», 1932, 6 июня, с. 3.

63. Вальтер А. Ф. и др. Электрическая оксидация алюминия переменным током высокой частоты.—«Журн. физической химии», 1933, № 3, с. 295—298.

64. Гутин С. С. Электрические свойства оксидной изоляции на алюминии.—«Журн. технической физики», 1933, т. 3, № 8, с. 1185—1199.

65. Холодный С. Д. Непрерывное оксидирование алюминиевой проволоки. ЦИНТИ ЭП, 1959, № 33, с. 176.

66. Холодный С. Д. Провода с оксидной изоляцией.—«Труды НИИ КП», 1960, вып. 5, с. 101—113.

67. Холодный С. Д. Алюминиевые провода с оксидной изоляцией.—«Электричество», 1962, № 3, с. 63—66.

68. Холодный С. Д. Оксидирование алюминиевой проволоки при высокой плотности тока.—«Труды НИИ КП», 1962, вып. 6, с. 78—90.

69. Холодный С. Д. Оксидирование алюминиевых проводов при высокой плотности тока.—«Труды МЭИ», 1962, вып. 39, с. 357—366.

70. Dassetto G. Conduttori in alluminio ossidato anodicamente per usi elettromeccanici.—«Elettificazione», 1958, № 1, p. 110—112.

71. Tibol C. I., Kaufman W. M. Plasm-anodized thin-film capacitors for integrated circuits.—«Proc. IEEE», 1964, v. 52, № 12, p. 1465—1468.

72. Miles J. L., Smith P. H. The formation of metal oxide films using gaseous and solid electrolytes.—«J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 1240—1245.

73. Данков П. Д., Игнатов Д. В. Структура анодных пленок на алюминии, возникших в кислородном газовом разряде.—«ДАН СССР», 1964, Т. 54, № 3, с. 235.

74. Tibol G. J., Hull R. W. Plasma-anodized aluminium oxide films.—«J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 12, p. 1368—1372.

75. Vratny E. Tantalum oxide films prepared by oxygen plasma anodization and reactive sputtering.—«J. Amer. Ceram. Soc.», 1967, v. 50, № 6, p. 283—287.

76. Гаврилов С. Н., Никулин С. М. Микроэлектроника. М., «Энергия», 1970, 79 с.

77. П. Хопф. Установка для нанесения и исследования тонких диэлектрических пленок в высоком вакууме.—«Известия Ленингр. электротехн. ин-та», 1969, вып. 87, с. 101—105.

78. Первухин Н. П., Мецник М. С. Влияние температуры подложки и скорости осаждения диэлектрической пленки монокиси кремния на электрическую прочность тонкопленочных конденсаторов.—«Известия вузов. Физика», 1969, № 11, с. 154—156.

79. Vratny F., Vromen B. H., Harendza-Harinxma A. J. Anodic tantalum oxide dielectrics prepared from body-centered tantalum and beta-tantalum films.—«Electrochem. Technol.», 1967, v. 5, № 56, p. 283—287.

80. Peters F. G. Dielectric properties of silicon dioxide and lead tellurium oxide glass films formed by reactive sputtering.—«Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1956, № 4, p. 1017—1021.

81. Goldstein R. M., Leonhard F. W. Thin film dielectric capacitors formed by reactive sputtering.—«Proc. Electron. Compon. Conf.», New York, N. Y., 1967, New York, N. Y., IEEE, 1967, p. 312—317.

82. Воробьев Г. А., Данилина Т. И. Исследование диэлектрических пленок, получаемых в низковольтном пенингтонском разряде.—«Известия вузов. Физика», 1970, № 6, с. 158—159.

83. Sakurai S., Watanabe S., Morio A. A capacitor of titanium dioxide film produced by thermal decomposition of organic titanium compounds.—«Rev. Electr. Commun. Lab.», 1963, v. 11, № 3—4, p. 178—191; «J. Inst. Electr. Engrs Japan», 1960, v. 80, p. 1421—1425.

84. Сакураи С. Пленочные конденсаторы из двуокиси титана.—«Денса коге, Electronician», 1961, v. 10, № 1, p. 43—48.

85. Корзо В. Ф. Зависимость напряженности поля пробоя от толщины плазменно-активированных пленок окиси алюминия.—«Физика твердого тела», 1969, т. 11, № 10, с. 3038—3041.

86. Корзо В. Ф. Влияние структуры на характер пробоя пиролитических пленок окиси алюминия.—«Физика твердого тела», 1970, т. 12, № 2, с. 614—616.

87. Kimura S. Flame-sprayed barium titanate as a capacitor dielectric.—«IEEE Trans. Parts, Mater. and Packag.», 1970, v. 6, № 1, p. 3—11.

88. Kimura S. Electrical properties of thick film of barium titanate dielectrics produced by flame spraying.—«Trans. Inst. Electron. and Commun. Eng. Japan», 1971, v. 54, № 6, p. 474—481.
89. Tareev B. M. Electrical insulating oxide film on aluminium.—«J. Instn. Engrs (India), Electr. Engng Div.», 1966, v. 46, № 10, pt 5, p. 430—438.
90. Kormány T. Elektrolitkondenzátorok oxidrétegeinek azonosítási röntgendifrakciós analízissel.—«Távközlési kutató int. közl.», 1963, v. 8, № 1, p. 43—52.
91. Hunter M., Fowle P. Natural and thermally formed oxide films on aluminium.—«J. Electrochem. Soc.», 1956, v. 103, № 9, p. 482—485.
92. Tominaga H. and oth. Electrical property of non-polar structure of composite anodized oxide films on aluminium.—«Fujitsu Scient. and Techn. J.», 1969, v. 5, № 2, p. 51—85.
93. Brook R. J., Yee J., Kröger F. A. Electrochemical cells and electrical conduction of pure and doped Al_2O_3 .—«J. Amer. Ceram. Soc.», 1971, v. 54, № 9, p. 444—451.
94. Irresberger G. Zur Frage des Isolationswiderstand von Oxyd-, Email- und Lackschichten.—«Berufsgenossenschaft», 1961, № 5, S. 200—202.
95. Campbell D. S. Electrolytic capacitors.—«Radio and Electron. Eng.», 1971, v. 41, № 1, p. 5, 6.
96. Masing L., Vilins J., Young L. Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum with metal counter electrodes.—«Dielectrics», 1963, № 1, p. 45—52, 54—57.
97. Каров Б. Г. Некоторые электрические свойства тонких анодированных слоев тантала.—«Сб. научн. работ аспирантов. Кабардино-Балкарск. ун-т», 1965, вып. 1, с. 387—390.
98. Dreiner R. Charge storage effects in tantalum oxide films.—«J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, p. 27—34.
99. Pulfrey D. L., Wilcox P. S., Young L. Dielectric properties of Ta_2O_5 thin films.—«J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 10, p. 3891—3898.
100. Klein N. Electrical breakdown in thin dielectric films.—«J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 7, p. 963—972.
101. Howard L. F., Smith A. W. H. Dielectric breakdown in solid electrolyte tantalum capacitors.—«Proc. Electron. Compon. Conf., Washington, D. C., 1964». New York, N. Y., Inst. Electr. and Electron. Engrs, Inc., 1964, p. 187—193.
102. Yamazaki J., Nakamura M., Nishimura Y. Study of temperature characteristics for tantalum thin capacitor.—«Fujitsu Sci. and Techn. J.», 1971, v. 7, № 3, p. 135—150.
103. Burnham J. A new property of etched niobium wet electrolytic capacitors.—«IEEE Trans. Parts, Mater and Packag.», 1967, v. 3, № 1, p. 21—25.
104. Хагивара Х., Ямасита А., Мацуда А. Электрические свойства оксидных пленок.—«Дзюки гаккай дзасси», «J. Inst. Electr. Engrs Japan», 1963, v. 83, № 6, p. 1004—1012.
105. Degenhart H. S., Pratt S. H. Multilayered thin film capacitors.—«Trans. 8th Nat. Vacuum Sympos. and 2nd Internat. Congr. Vacuum Sci. and Technol., Washington, D. C., 1961.» Oxford—London—New York—Paris, Pergamon Press, 1962, v. 2, p. 859—867.

106. Gerstenberg D. Thin film capacitors.—«Solid State Technol.», 1969, v. 12, № 5, p. 50—55.

107. Klein N., Lisak Z. Extended temperature range for the maximum dielectric strength.—«Proc. IEEE», 1966, v. 54, № 7, p. 979—980.

108. Klein N., Lavanon N. AC electrical breakdown in thin silicon oxide films.—«J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 9, p. 3721—3728.

109. Budenstein P. P., Hayes P. J. Breakdown conduction in Al—SiO—Al capacitors.—«J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 7, p. 2837—2851.

110. Руднев А. Н. Электрическая прочность тонкопленочных конденсаторов на основе монооксида кремния с накладным электродом.—«Изв. вузов. Физика», 1968, № 6, с. 155, 156.

111. Inagaki I., Tsuchida N., Nitta S. Dielectric breakdown properties of evaporated SiO films.—«Electr. Eng. Jap.», 1969, v. 89, № 9, p. 107—112.

112. Руднев А. Н., Мотошкин В. В., Тарханов А. А. Исследование пробоя тонкопленочных конденсаторов на основе монооксида кремния в вакууме.—«Изв. вузов. Физика», 1970, № 6, с. 129—132.

113. Хирсэ Х., Вада Я. Диэлектрические свойства пленок SiO, напыленных в вакууме.—«Оё буцური», Oyo buturi, 1963, v. 321, № 8, с. 594—600.

114. Simmons J. G. Electrical conduction in thin insulating films.—«Endeavour», 1968, v. 27, № 102, p. 138—143.

115. Servini A., Jonscher A. K. Electrical conduction in evaporated silicon oxide films.—«Thin Solid Films», 1969, v. 3, № 5, p. 341—365.

116. Forlani F., Minnaja N. Nouvelles méthodes dans l'étude de l'interface Si—SiO₂.—«Rev. gén. électr.», 1965, v. 74, № 12, p. 997—1002, VI, VII, VIII.

117. Harrop P. J., Wanklyn J. N. Dielectric loss spectra of corrosion films on zirconium.—«J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 10, p. 1133—1136.

118. Huber F. Properties of hafnium dioxide thin-film capacitors.—«IEEE Trans. Parts, Hybrids and Packag.», 1971, v. 7, № 4, p. 141—147.

119. Бородулин Н. В., Макаров А. М. Диэлектрические свойства пленок окиси лантана, полученных методом взрывного испарения.—«Труды МЭИ», 1972, вып. 96, с. 111—116.

120. Goldstein R. M. Thin films yttrium oxide capacitors.—«J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 8, p. 205.

121. Wales R. D. The electric characteristics of germanium oxide films.—«J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, p. 914; 1963, v. 110, p. 946; 1964, v. 111, p. 478—480.

122. Szedon R., Takei W. J. Dielectric films for capacitor applications in electronic technology.—«Proc. IEEE», 1971, v. 59, № 10, p. 1434—1439.

123. Franklin R. W. Electrolytic capacitors.—«Proc. Instn Electr. Engrs», 1962, v. B109, Suppl., № 22, p. 525—536.

124. Nadkarni G. S., Simmons J. G. Electrical properties of evaporated molybdenum oxide films.—«J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 2, p. 538—551.

125. Koide S., Takai H. Electrical properties of $Ni_{1-x}O$ system.—«J. Phys. Soc. Japan», 1963, v. 18, № 2, p. 319, 320.
126. Мокроусов В. В. Диэлектрические пленки окиси висмута, полученные катодным реактивным распылением.—«Изв. вузов. Физика», 1972, № 8, с. 124—126.
127. Delaney R. A., Kaiser H. D. Polycrystalline zinc oxide dielectrics.—«J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 8, p. 833—842.
128. Masson S., Minn S. Thin films: preparation of ferroelectric thin films of barium titanate by vacuum evaporation.—«J. Phys. Soc. Jap.», 1970, v. 28, Suppl., p. 421—423, Discuss., p. 423.
129. Burfoot J. C., Slack J. R. The growth, structure and electrical properties of flash evaporated $BaTiO_3$ thin films.—«J. Phys. Soc. Jap.», 1970, v. 28, Suppl., p. 417—420, Discuss., p. 420.
130. Печерский В. П., Таирова Д. А. Получение пленок из титаната кальция.—«Изв. Ленингр. электротехн. ин-та», 1969, вып. 87, с. 42—46.
131. Вербицкая Т. Н., Соколова Л. С., Семенов Г. А. Исследование процесса формирования сегнетоэлектрических пленок на основе титаната бария, полученных испарением в вакууме.—В кн.: Физика и химия твердого тела, вып. 2, М., 1972, с. 96—100.
132. Томашпольский Ю. Я., Севостьянов М. А. Сегнетоэлектрические вакуумные конденсаты титаната бария тоньше 1000 \AA .—«Физика твердого тела», 1972, т. 14, № 9, с. 2886—2888.
133. Одынец Л. Л. Свойства системы $Al - Al_2O_3$ — электролит при переменном напряжении.—В кн.: Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 432—438.
134. Dobias A., Kramp L., Lebedinskaya O. Eine electroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters.—«Zs. f. Physik», 1930, Bd 61, S. 852.
135. Vermilyea D. A. On the mechanism of electrolytic rectification.—«J. Appl. Physics», 1956, v. 27, p. 963.
136. Мартынюк Г. А., Луковцев П. Д. Исследование механизма выпрямляющего действия твердых электролитических конденсаторов.—«Журнал физической химии», 1962, т. 36, № 41, с. 2340—2346.
137. Kleefstra M. L'effet-valve du tantale.—«Ann. radio-électr.», 1962, v. 17, № 69, p. 223—226, 248—257.
138. Anderson S. Mechanism of electrolytic oxydation of aluminium.—«J. Appl. Physics», 1944, v. 15, № 6, p. 477.
139. Haring H. E. The mechanism of electrolytic rectification.—«J. Electrochem. Soc.», 1952, v. 99, № 1, p. 30.
140. Kobayashi M. Foil type solid electrolytic capacitor for high temperature use.—«Proc. 1959 Electron. Compon. Conf. Philadelphia, Pa», 1959, p. 62—66.
141. Sasaki J. P - i - n junction in the anodic oxide film of tantalum.—«J. Phys. and Chem. Solids», 1960, v. 13, № 3—4, p. 177—186.
142. Scholte J., Geel W. van. Impedances of the electrolytical rectifier.—«Philips Res. Repts», 1953, v. 9, № 1, p. 47.

143. Geel van W. Ch., Bouma B. C. La déformation des redresseurs électrolytiques et de quelques redresseurs à couche d'arrêt.—«J. Philips Res. Rep.», 1951, v. 6, № 6, p. 401—424.
144. McLean A. Tantalum capacitors use solid electrolyte.—«Electronics», 1956, October, p. 176—177.
145. McLean A., Power F. Tantalum solid electrolytic capacitors.—«IRE, Convent. Rec.», 1956, v. 4, № 6, p. 200—208; «Proc. IRE», 1956, v. 44, № 7, p. 872—878, 943.
146. Taylor R., Haring H. A metal-semiconductor capacitor.—«J. Electrochem. Soc.», 1956, v. 103, № 11, p. 610.
147. Berry R., Sloan D. Tantalum printed capacitors.—«Proc. IRE», 1959, v. 47, № 6, p. 1070.
148. Korelic O., Lovreček B., Nikolić T. Puškarić — Sinovčević V. Su alcune proprietà elettriche del sistema Al/Al_2O_3 — conduttore solido.—«Alluminio», 1962, v. 31, № 2, p. 79—83.
149. Тареев Б. М., Лернер М. М. К теории односторонней проводимости оксидной пленки на алюминии.—«Физика твердого тела», 1960, т. 2, № 10, с. 2487—2491.
150. Tareev B. M., Lerner M. M. Unilateral conductivity of the first class oxide films.—«J. of Scientific and Industr. Research», 1965, v. 24, № 10, p. 516, 517.
151. Инмура Р., Микама И. Твердые алюминиевые конденсаторы.—«Дэнми гидзюцу», 1960, т. 2, № 9, p. 77.
152. Белова А. П., Горская Л. Г., Закгейм Л. Н. Электрические свойства тонких оксидных слоев на алюминии, тантале и цирконии.—«Физика твердого тела», 1961, т. 3, № 6, с. 1881—1888.
153. Dekker U., Urquhart H. The current-hysteresis of the electrolytic aluminium-oxide rectifier.—«J. Appl. Phys.», 1950, v. 21, № 7.
154. Flaschen S., Garn P. Inorganic electrical insulation coating on aluminium and copper.—«J. Amer. Ceram. Soc.», 1959, v. 42, № 12, p. 641—642.
155. Воробьев Г. А., Смирнова К. И., Шандра З. А. Исследование диэлектрических свойств пленки нитрида кремния.—«Известия вузов. Физика», 1970, № 6, с. 160.
156. Frank R. I., Moberg W. L. Reactively sputtered silicon oxynitride as a dielectric material of metal — insulator — metal capacitors.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 4, p. 524—529.
157. Hieber K., Meyer A. The temperature coefficient of resistance of bulk Ta_2N .—«J. Less — Common Metals», 1972, v. 26, № 2, p. 313—317.
158. Weselowski W. E., Tierman M. Beam leaded tantalum thin-film capacitors.—«Proc. Electron. Compon. Conf.», New York, N. Y., 1969, p. 393—398.
159. Конденсаторы керамические трубчатые КТИ. ГОСТ 5.1049-71. Введ. 1/1 1972. М., 1971, 11 с.
160. Конденсаторы бумажные МБГЧ-I. ГОСТ 5.887-71. Введ. 1/VII. 1971. М., 1971, 15 с.
161. Конденсаторы бумажные герметичные типов КБГ и ОКБГ на напряжения до 1600 В. ГОСТ 6118-69. Введ. 1/VII 1969. М., 1969, 30 с.
162. Конденсаторы стеклоэмалевые типа КС. ГОСТ 10069-70. Введ. 1/1 1971. М., 1970, 23 с.

163. Basic property charts of fixed capacitors.—«Electron. Engng. Design Mag.», 1966, v. 11, № 6, p. 140—147.

164. Webinger R. von. Electrolytkondensatoren mit einer Kapazität von 1 F.—«Siemens — Bauteile — Informationen», 1971, Bd 9, № 3, s. 65.

165. Condensateurs électrolytiques à l'aluminium, à longue durée de vie (type 1) et à usage général (type 2).—«Publ. Commiss. électrotechn. internat.», 1969, № 103, p. 39.

166. Lamphier W. C. High frequency capacitors.—«Electron. Carabil.», 1968, v. 6, № 1, p. 34, 35.

167. Грач И. М. Расчет индуктивности сферондального конденсатора.—«Известия вузов. Электромеханика», 1971, № 9, с. 1026, 1027.

168. Грач И. М. К расчету индуктивностей «сложных» конденсаторов.—«Труды Фрунзенск. политехнич. ин-та», 1970, вып. 40, с. 57—69.

169. Медведев К. Е. Собственная индуктивность высоковольтных керамических конденсаторов.—«Труды Ленинградского института точной механики и оптики», 1972, вып. 69, с. 78—85.

170. Тареев Б. М., Лернер М. М., Лернер Т. И. К расчету тепловых потерь в электрическом конденсаторе при воздействии несинусоидального напряжения.—«Электричество», 1970, № 5, с. 72—78.

171. Лернер М. М. Учет длительности нарастания несинусоидального напряжения при расчете тепловых потерь в конденсаторе.—«Электричество», 1971, № 2, с. 69—72.

172. Wilbur B. J. Electrolytic capacitor current pulse networks for quasi-steady MPD-arcs.—«AIAA Paper», 1970, № 1082, p. 90—100.

173. Renne V. T. Specific characteristics of capacitors.—«Electron. Compon.», 1970, v. 11, № 8, p. 895—898.

174. Petrick P. Tantalkondensatoren.—«Roederstein Kondensatoren- und Widerstandstechn.», 1969, № 15, S. 43—50.

175. Лернер Т. И., Лернер М. М. К расчету емкости некоторых электролитических конденсаторов.— В кн.: Надежность работы систем связи и развитие средств связи в республиках Средней Азии и Казахстана. Ташкент, «Фан», 1967, с. 24—28.

176. Лернер М. М., Лернер Т. И. О стоимостных характеристиках некоторых электрических конденсаторов.—«Электронная техника», серия 8, 1967, вып. 14, с. 32—38.

177. Прейскурант № 16-01. Оптовые цены на аппаратуру радиосвязи, радиодетали общего применения и радиокомпоненты. Ч. II. Радиодетали общего применения. Утв. 26/III. 1967 г. Введ. с 1 июля 1967 г. М., Прейскурантиз СССР, 1967, 460 с. (Гос. ком. цен при Госплане СССР).

178. К прейскуранту № 16-01, ч. II. Сборник оптовых цен на аппаратуру радиосвязи, радиодетали общего применения и радиокомпоненты. Утв. за период с 3 мая по 30 декабря 1969 г. М., Прейскурантиздат, 1970, 416 с. (Гос. ком. цен Сов. Министров СССР).

179. Graff R. F. Capacitors: today and tomorrow.—«Electron. Inds.», 1964, v. 23, № 6, p. 20—24, 26—27, 29—30.

180. Конденсаторы электролитические К50-7, ГОСТ 5.635-70. Введ. 1/X 1970. М., 1970, 16 с.

181. Stankiewicz S. Kondensatory elektrolytyczne.— «Przegl. kolejowy electrotechn.», 1968, t. 15, № 11, s. 343—346.
182. Loth H. Elektrolytkondensatoren als Frequenzweichen in Tonfrequenzschaltungen.— «Radio Mentor», 1966, Bd 32, № 4, S. 289—291.
183. Loth H. Elektrolytkondensatoren als frequenzweichen in Tonfrequenzschaltungen.— «Roederstein», 1966, № 12, S. 39—51.
184. Loth H. Wechselstrombelastbarkeit von Elektrolytkondensatoren.— «Roederstein. Kondensatoren- und Widerstandstechn.», 1967, № 13, S. 61—69.
185. Oehme F. Die Erwärmung von Elektrolytkondensatoren im Wechselstromkreis.— «Elektro-Anz. Ausg. ges. Ind.», 1963, Bd 16, № 12, S. 147—150.
186. Казарновский Д. М. Потери в обкладках конденсаторов при колебательном разряде.— «Известия вузов. Энергетика», 1966, № 8, с. 28—33.
187. Городецкий П. Г. Поведение конденсатора при несинусоидальном напряжении.— «Электричество», 1937, № 2, с. 22—24.
188. Leiner G. Blindstrom und Blindleistungsabgabe eines Kondensators an mehrwelliger Spannung.— «ETZ-A», 1953, Bd 74, № 21.
189. Peyssou J. Condensateur soumis à des impulsions de tension: prevision des échauffements.— «Ann. Radioélectr.», 1956, v. 11, № 46, p. 281—293.
190. Hoffmann M. Die Belastung des Kondensators durch Oberschwingungen.— «Elektrizitätswirtschaft», 1957, Bd 56, № 4, S. 119—122.
191. Гоголицы Л. З. Определение потерь в конденсаторах при импульсном режиме.— «Электричество», 1957, № 9, с. 41—45.
192. Назаров Н. И. Работа бумажно-масляных конденсаторов при несинусоидальном напряжении.— «Известия вузов. Энергетика», 1960, № 1, с. 49—53.
193. Ehresmann W. Dauerüberlastung von Leistungskondensatoren.— «Elektro-Anzeiger», 1961, Bd 21.
194. Медведев С. К. Перегрузочные характеристики силовых конденсаторов.— «Вестник электропромышленности», 1961, № 11, с. 42—45.
195. Аввакумов В. Г. Мощность потерь однофазного силового конденсатора при несинусоидальном напряжении.— «Электротехника», 1964, № 2, с. 9—11.
196. Hagedorn H. von. Berechnung der Verlustleistung von Kondensatoren bei Belastung mit nicht sinusförmigen Wechselspannungen.— «Frequenz», 1965, v. 19, № 11, S. 370—373.
197. Медведев С. К. Перегрузки и потери мощности в конденсаторах при наличии высших гармонических.— «Электротехника», 1966, № 12, с. 45—48.
198. Kelasz J. Metoda obciążania laboratoryjnego kondensatorów mocy napięciem przemiennym o nastawianej zawartości wyższych harmoniczných.— «Prz. elektrotechn.», 1972, v. 48, № 10, p. 471—474.

199. Варшавский Д. С., Столбов Ф. Н. К вопросу о перегрузочной способности конденсаторов.— «Промышленная энергетика», 1967, № 8, с. 10—13.

200. Костенко Э. М. К расчету потерь энергии в накопительных конденсаторах.— «Электричество», 1969, № 11, с. 78—82.

201. Варшавский Д. С. Перегрузочная способность конденсаторов повышенной частоты.— «Электричество», 1970, № 5, с. 90, 91.

202. Riulescu I. Incercări in impulsuri asupra condensatoarelor electrolitice.— «Postă și telecomun.», 1971, v. 1, № 12, p. 662—668.

203. Клепиков В. Б. К определению потерь в конденсаторах при трапецеидальной форме приложенного напряжения.— «Вестник Харьковского политехнического института. Преобразовательная техника», 1968, № 3 (78).

204. Круглов А. А. Эквивалентная постоянная времени конденсатора как основная энергетическая характеристика его при работе в импульсном режиме.— «Труды Ленинградского института точной механики и оптики», 1970, вып. 69, с. 85—90.

205. Лернер М. М. Расчет потерь в электрическом конденсаторе при импульсном воздействии с произвольной скважностью.— «Электричество», 1972, № 3, с. 52—56.

206. Ланиэ А. А. Оптимальный синтез линейных цепей. М., «Связь», 1970, 293 с.

207. Goudswaard B. The equivalent series resistance of tantalum solid electrolytic capacitors.— «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 8, p. C204—C205.

208. Goudswaard B. The equivalent series resistance of tantalum solid electrolytic capacitors.— «Electrochem. Technol.», 1968, v. 6, № 5—6, p. 178—182.

209. Broadbent R. H. A-C properties of aluminium foil electrolytic capacitors.— «J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 8, p. C206.

210. Broadbent R. H. Alternating-current properties of aluminium foil electrolytic capacitors.— «Electrochem. Technol.», 1968, v. 6, № 5—6, p. 163—166.

211. Boone S., Bügel R. Das CZ-Produkt — eine neue Kennzeichnung für das Temperatur und Frequenzverhalten von Elektrolytkondensatoren.— «Bull. Schweiz. elektrotechn. Vereins», 1963, Bd 54, № 9, S. 313—322.

212. Peekema R. M., Beesley J. P. Factors affecting the impedance of foil-type electrolytic capacitors.— «Electrochem. Technol.», 1968, v. 6, № 5—6, p. 166, 167.

213. Paul J. C. A theoretical and experimental study on the design of capacitor.— «J. Instn Engrs (India), Electr. Engng Div.», 1969, v. 49, № 10, p. 259—264.

214. Vergnolle J. Distributed network analysis of porous electrode capacitors.— «J. Electrochem. Soc.», 1964, v. 111, № 7, p. 799—804.

215. Ниситани К. The AC properties of electrolytic capacitors forming distributed networks.— «Дэнки гаккай дзэсси», «J. Inst. Electr. Engrs. Japan», 1969, v. 89, № 7, p. 1333—1342.

216. Morley A. R. The effect of the distributed resistance of the electrodes of thin film capacitors.—«Microelectron. and Reliab.», 1970, v. 9, № 2, p. 189—191.

217. Симонян В. С., Карапетян М. А. Определение схемы замещения материалов с большими диэлектрическими потерями.—«Известия вузов. Электромеханика», 1971, № 9, с. 1022—1025.

218. Лернер Т. И. К исследованию некоторых схем замещения вещества с повышенной активной проводимостью.—В кн.: Надежность работы систем связи и развитие средств связи в республиках Средней Азии и Казахстана. Ташкент, «Фан», 1967, с. 33—39.

219. Лернер Т. И. К измерению диэлектрических характеристик твердых веществ с повышенной активной проводимостью.—В кн.: Надежность работы систем связи и развитие средств связи в республиках Средней Азии и Казахстана. Ташкент, «Фан», 1967, 29—31.

220. Tareev B. M., Lerner M. M., Lerner T. I. Permittivity of materials of high power factor.—«Electr. India», 1967, № 2, p. 29—33.

221. Miyata A., Otsuka I., Hatusiba T. On the characteristics of electrolytic capacitor power use.—«Rikagaku Kenkyusho Hikoku, Repts Inst. Phys. and Chem. Res.», 1960, v. 36, № 2, p. 244—255.

222. Дущенко В. К. Применяемость типовых элементов радиоэлектронной аппаратуры. М., «Советское радио», 1971, 97 с.

223. Gepolte Aluminium — Elektrolytkondensatoren bis 450 V.—DIN 41332, Bl. 1—71.

224. Telles A. H. Influencia da temperatura no envelhecimento de materials.—«Técnica», 1964, v. 39, № 343, p. 197—204.

225. Szczepanski Z. Mechanism starzenia izolacji kondensatorów udarowych napięciowych.—Arch. Elektrotechn., (Polska), 1966, t. 15, № 2, s. 225—276.

226. Szczepanski Z. Wplyw zmian napięcia na długosć «zycia» izolacji kondensatorów udarowych.—«Zesz. nauk Politechn. Łódzk», 1966, № 76, s. 93—98.

227. Karvinen P. Elektrolyttikondensaatterit.—«Sähkö», 1967, v. 40, № 11, s. 299—303.

228. Girling D. C., Evans W. E. R. The development of special quality tantalum capacitors.—«Brit. Commun. and Electron.», 1963, v. 10, № 6, p. 438—441.

229. Pitt A. T. Performance characteristics of aluminium electrolytic capacitors.—«Electron. Engng», 1969, v. 41, № 8, p. 33—36.

230. Bubriski S. W. Electrolytic capacitors in space electronic equipment.—«4th Annual Semin. Reliab. Space Vehicles, Los Angeles, 1963», North Hollywood, Calif., West. Periodicals Co., s. a.

231. Doshay I. R., Lambert K. N., Millard B. J. Space radiation evaluation of solid tantalum capacitors.—«Proc. Elect-

ron. Compon. Conf., Washington, D. C., 1963». New York, N. Y., s. a., p. 133—138.

232. Вахрамеев А. Л. Определение старения электролитических конденсаторов в эксплуатации.—«Электрические станции», 1968, № 12, с. 75—76.

233. Bruhn G. Zusammenhänge zwischen Bauweise und Qualität von Aluminium—Elektrolytkondensatoren.—«Roederstein. Kondensatoren- und Widerstandstechn.», 1967, № 13, S. 51—59.

234. Marsh R. R. Choose and use capacitor guide.—«Radio-Electron.», 1970, v. 41, № 2, p. 23—25.

235. Barna T., Kormány T. Elektrotikakondenzátorok megbízhatóságát befolyásoló tényezők vizsgálata.—«Tavközlési kutató int. közl.», 1966, k. 11, № 2, n. 15—26, 3, 7, 11.

236. Barna T. Új vizsgálati módszerek elektrolitkondenzátorok gyors.—«Híradástechnika», 1966, k. 17, № 7, n. 211—214, 222, 223, 224.

237. Kahn L. The «life» of the electrolytic capacitor.—«Electro-Technol.» (USA), 1965, v. 76, № 2, p. 48, 49.

238. Burnham J. A new approach to the attainment of the highest reliability in tantalum capacitors.—«Wescon. Techn. Papers», 1964, № 3, p. 7/3.

239. Rowe W. M., Eisenberg P. H. Factors affecting the reliability of wet tantalum capacitors.—«6th Annual Reliabil. Phys. Sympos. Proc., Los Angeles, Calif., 1967». New York, N. Y., 1968, p. 243—255.

240. Bailey W. G. Transients in solid tantalum capacitors.—«Proc. Electron. Compon. Conf. Washington, D. C., 1963», New York, N. Y., s. a., p. 29—32.

241. Diding G. Tantalum capacitor accelerated life testing.—«Evaluat. Engng», 1964, v. 3, № 5, p. 6—8, 10.

242. Severino G. Taming tantalum capacitors.—«EDN», 1970, v. 15, № 20, p. 49, 50.

243. Holland H. F. Solid tantalum capacitor failure mechanisms — tutorial.—«Evaluat. Engng», 1968, v. 7, № 3, p. 38, 39, 41.

244. Howard L. E., Smith A. W. H. Dielectric breakdown in solid electrolyte tantalum capacitors.—«IEEE Trans. Component Parts», 1964, v. 11, № 2, p. 187—193.

245. Tabor D. A. Solid tantalum capacitor failure modes and analysis.—«8th Annu. Proc. Reliabil. Phys. Las Vegas, Nev., 1970». New York, N. Y., 1971, p. 233—237.

246. Burnham J. Effects of water and other polar liquids on solid tantalum capacitors.—«Proc. 20th Electron. Compon. Conf., 1970». New York, N. Y., 1970, p. 348—365.

247. Burnham J. Electrical breakdown and selfhealing in solid tantalum capacitors.—«21st Electron. Compon. Conf., Washington, D. C., 1971». New York, N. Y., 1971, p. 314—323.

248. Ho R. K. Solid electrolyte tantalum capacitors — index of quality.—«Insulation» (USA), 1967, v. 13, № 3, p. 69—73.

249. Лернер М. М. К расчету оптимальных режимов использования конденсаторов в выпрямительных устройствах.—«Изв. Ленингр. электротехн. ин.-та», 1966, вып. 57, ч. 2, с. 205—216.

250. Tareev B. M., Lerner M. M. Selection of capacitors for rectifier devices.—*J. Instn Engrs. (India), Electr. Engng. Div.*, 1966, v. 47, № 2—4, p. 66—77.

251. Tareev B. M. Author's reply to discussion on the paper: «Selection of capacitors for rectifier devices» by B. M. Tareev and M. M. Lerner.—*J. Instn Engrs (India), Electr. Engng Div.*, 1968, v. 48, № 6, pt 3, p. 479—482.

252. Лернер М. М. К использованию схемы удвоения напряжения в бестрансформаторном выпрямителе с емкостным регулированием постоянного напряжения.—*Изв. АН УзССР. Сер. техн. наук*, 1963, № 6, с. 20—29.

253. Лернер М. М. К регулированию постоянного напряжения в бестрансформаторных выпрямителях.—*Изв. АН УзССР. Сер. техн. наук*, 1963, № 3, с. 25—37.

254. Лернер М. М. К расчету бестрансформаторных выпрямителей с емкостным регулированием постоянного напряжения.—*«2-я Всесоюзная межвузовская конференция по теории и методам расчета нелинейных электрических цепей»*, Сб. докладов № 4. Ташкент, 1963, с. 217—231.

255. Лернер М. М. Расчет бестрансформаторных выпрямителей на основе схем удвоения напряжения.—В кн.: Вопросы теории и надежности аппаратуры и каналов связи. Ташкент, «Наука», 1965, с. 92—116.

256. Лернер М. М., Терно О. М. Оптимальный П-образный резисторно-емкостный фильтр.—*«Вестник Киевского политех. ин-та. Серия Электроэнергетика»*, 1972, № 9, с. 201—207.

257. Helsermann D. L. Chip capacitors for IC's.—*«Electron. World»*, 1970, v. 84, № 6, p. 40—42, 74.

258. Cushman R. H. What is happening in chip capacitors.—*«Survey (Components) Passive EDN»*, 1969, March 15.

259. Houde A. L. High «Q» silicon monoxide thin-film chip capacitors for hybrid microelectronics.—*«Solid State Technol.»*, 1968, v. 11, № 5, p. 47—49.

260. Feldstein N., Lancsek T. S. Selective electroless plating by selective deactivation.—*«RCA Rev.»*, 1970, v. 31, № 2, p. 439—442.

261. A non-polar thin-film titanium oxide capacitor.—*«Microelectron. and Reliab.»*, 1968, v. 7, № 4, p. 329, 330.

262. Morgan D. V., Howes M. J., Pollard R. D., Waters D. G. P. Electroforming and dielectric breakdown in thin aluminium oxide films.—*«Thin Solid Films»*, 1973, v. 15, № 1, p. 123—131.

263. Viola T. J., Mattauach R. J. A switching capacitor.—*«21st Electron. Compon. Conf.»* Washington, D. C., 1971. New York, N. Y., 1971, p. 323—332.

264. Capacitors go long-term—the energy-storage device.—*«Dec. Electron.»*, 1971, v. 8, № 11, p. 13.

265. ESD — ein Kondensator besonderer Art.—*«Bauelem. Elektrotechn.»*, 1971, Bd 6, № 50, S. 34.

266. Boos D. L., Adams H. A., Racha T. H., Metcalfe J. E. A 3 cubic inch 200.000 μ F capacitor.—*«21st Electron. Compon. Conf.»*, Washington, D. C., 1971. New York, N. Y., 1971, p. 338—342.

267. Тареев Б. М., Лернер М. М. О замене меди алюминием в электротехнике.— «Электричество», 1960, № 10, с. 78—82.

268. Tareev B. M. Use of aluminium as conductor material.— «Electr. India», 1966, № 7, p. 471, 472.

269. Эдельман А. С., Фридман А. С. Алюминий в кабельной технике. М., Госэнергоиздат, 1960, 96 с.

270. Любимов К. А. Французская кабельная промышленность. М., Госэнергоиздат, 1960, 159 с.

271. Jacomet P. French experience with aluminium windings.— «Wire Ind.», 1957, v. 24, № 283, p. 660, 669.

272. Smits P. Anodized aluminium wire.— «Mod. Metals», 1958, v. 14, № 7, p. 30, 32.

273. Aluminium oxide insulation looks good for high temperature wire.— «Space Aeronaut.», 1959, v. 31, № 1, p. 150—154.

274. Тареев Б. М. Применение легких металлов в электротехнике.— «Легкие металлы», 1933, № 1.

275. Бирюкова А. И., Орлович Т. М., Соломоник С. С. Характеристики обмоточных проводов с оксидной изоляцией.— «Вестник электропромышленности», 1961, № 1, с. 25—31.

276. Aluminium strip.— «Electron. Ind.», 1958, № 5, p. 100.

277. Anodized aluminium windings.— «Process Control and Automat.», 1959, v. 6, № 3, p. 97.

278. Alumina film insulation.— «Times Rev. Ind.», 1958, v. 12, № 135, p. 29.

279. Тареев Б. М., Баев В. А. Заменители в электропромышленности (опыт завода «Динамо»). М., «Стандартизация и рационализация», 1934, 88 с.

280. Баев В. А., Конышев А. И. Алюминиевые разрядники для электровозов. Под ред. Б. М. Тареева. М., ОНТИ, 1937, 88 с.

281. Баев В. А., Тареев Б. М., Фейгина Э. М. Защита электровозов от перенапряжений.— «Электрическая тяга», 1934, № 3, с. 15.

282. Кржижановский Р. Е., Штери З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов. (Окислы). Л., «Энергия», 1973, 335 с.

283. Pratt I. H. Thin film dielectric properties of RF sputtered oxides.— «Proc. Electron. Compon. Conf.», 1969». New York, N. Y., 1969, p. 335—344.

284. Лернер М. М. Электропроводность оксидных пленок в вакуумных металлах.— В кн.: Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М., «Энергия», 1973, с. 63—67.

285. Лернер М. М. Диэлектрические потери при несинусоидальном напряжении. Там же, с. 193—202.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава первая. Способы получения оксидных пленок . .	5
1-1. Введение	5
1-2. Термическое оксидирование	5
1-3. Электрохимическое оксидирование	7
1-4. Плазменное оксидирование	33
1-5. Оксидирование алюминия за счет кислорода, абсорбированного другим металлом	34
1-6. Осаждение оксидных пленок испарением в вакууме	35
1-7. Осаждение оксидных пленок реактивным катодным распылением	37
1-8. Осаждение оксидных пленок высокочастотным распылением	39
1-9. Осаждение оксидных пленок из газовой фазы	40
1-10. Нанесение оксидных пленок шоопированием	41
1-11. Осаждение оксидных пленок из коллоидного раствора	42
Глава вторая. Свойства оксидных пленок	42
2-1. Введение	42
2-2. Пленка окиси алюминия	43
2-3. Пленка окиси тантала	60
2-4. Пленка окиси ниобия	67
2-5. Пленка двуокиси титана	67
2-6. Пленки оксидов кремния	68
2-7. Пленка двуокиси циркония	74
2-8. Пленка двуокиси гафния	76
2-9. Пленки окислов редкоземельных металлов	77
2-10. Пленка двуокиси германия	79
2-11. Пленка трехокиси вольфрама	79
2-12. Пленка трехокиси молибдена	80
2-13. Пленка окиси никеля	80
2-14. Пленка окиси сурьмы	81
2-15. Пленка окиси висмута	81
2-16. Пленка окиси цинка	82
2-17. Пленки на основе системы нескольких оксидов	82
2-18. Теория односторонней электропроводности оксидных пленок	85
2-19. Неоксидные неорганические пленки	91

Глава третья. Применение оксидной изоляции в конденсаторах	93
3-1. Классификация оксидных конденсаторов	93
3-2. Емкость и допуск по емкости	104
3-3. Номинальное напряжение	106
3-4. Рабочие температуры	108
3-5. Рабочие частоты	108
3-6. Габаритные размеры, масса и стоимость конденсатора	111
3-7. Сопротивление изоляции	117
3-8. Полярность конденсаторов	117
3-9. Потери при синусоидальной пульсации	122
3-10. Потери при несинусоидальной пульсации	129
3-11. Эквивалентные схемы конденсаторов	138
3-12. Надежность конденсаторов	146
3-13. Выбор конденсаторов	158
3-14. Использование оксидных конденсаторов в микроэлектронике	170
 Глава четвертая. Оксидная изоляция проводов и другие применения оксидных пленок	 177
4-1. Свойства алюминия как проводникового материала . .	177
4-2. Анодированные алюминиевые провода, ленты и фольга; изготовление, свойства, области применения . .	182
4-3. Применение оксидной изоляции в выпрямителях и в других устройствах	187
Список литературы	190

*Борис Михайлович Тареев,
Моисей Мордкович Лернер*

ОКСИДНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ

Редактор В. А. Курочкин
Редактор издательства Л. А. Решмийа
Обложка художника В. И. Карпова
Технический редактор Л. Н. Никитина
Корректор З. Б. Драиовская

Сдано в набор 29/VIII 1974 г.	Подписано к печати 11/II 1975 г.
Т-03394	Формат 84×108 ¹ / ₃₂
Усл. печ. л. 10,92	Бумага типографская № 2
Тираж 5 000 экз.	Уч.-изд. л. 12,23
	Зак. 912
	Цена 61 коп.

Издательство «Энергия», Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.



Цена 61 коп.